UEBER DIE

ABSORPTION

VON

WASSERSTOFF

DURCH

METALLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

MAX THOMA

AUS MÜNCHEN.

MÜNCHEN.

KGL. HOF-BUCHDRUCKEREI E. MÜHLTHALER.

1888.

UEBER DIE

ABSORPTION

VON

WASSERSTOFF

DURCH

METALLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

MAX THOMA

AUS MÜNCHEN.

MÜNCHEN.

KGL. HOF-BUCHDRUCKEREI E. MÜHLTHALER.

1888.

Uebersicht.

A. Palladium.

Seite

I. Einleitung 1
II. Ausdehnung bei der Beladung 3
III. Zusammenzug bei der Entladung 4
IV. Verhältniss der Ausdehnung zur aufgenommenen Wasserstoffmenge 7
V. Volumänderungen des übersättigten Palladiums 10
VI. Zusammenhang zwischen der Stromstärke und der Uebersättigung 12
VII. Bestimmung der absoluten Gasmenge 16
VIII. Palladium im freien Wasserstoffe 21
IX. Zusammenhang der Polarisation mit dem Wasserstoffgehalt 23
X. Verbreitung des Wasserstoffes im Palladium 38

B. Legirung Palladium—Platin.

I. Verhältniss der Ausdehnung zur aufgenommenen Wasserstoffmenge 44
II. Abhängigkeit der aufgenommenen Wasserstoffmenge von der Stromstärke 46

C. Eisen und weitere Metalle.

I. Einleitung 50
II. Bestimmung der absoluten Gasmenge 54
III. Abhängigkeit der aufgenommenen Wasserstoffmenge von der Grösse der Oberfläche 58
IV. Abhängigkeit der aufgenommenen Wasserstoffmenge von der Stromstärke 60
Allgemeine Folgerungen 62

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0050

A. Palladium.

I.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Hofrath Prof. Dr. Sohncke im physikalischen Kabinet der technischen Hochschule zu München durchgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrtesten Lehrer sofort an dieser Stelle für seine liebenswürdigen Rathschläge und erspriesslichen Unterstützungen während ihrer Ausführung meinen innigsten Dank abzustatten.

Der Zweck der Arbeit sollte zunächst das weitere Studium der Volumänderungen sein, welche das Palladium bei der electrolytischen Beladung mit Wasserstoff und Entladung erfährt.

Das Vermögen des Palladiums, Wasserstoff in grossen Mengen zu absorbiren, wurde zuerst von Graham[1]) beobachtet. Beim Erkalten aus dem heissen Zustande findet eine bedeutende Absorption statt[2]), wenn Palladium mit Wasserstoffgas in Berührung gebracht wird. Mit Leichtigkeit

[1]) Graham, Ueber das Verhalten des Wasserstoffes zum Palladium, Pogg. Ann. 1869; Bd. 16, S. 317.

[2]) Wöhler, Lieb. Ann. 184; 130.

wird dieses Metall in hoher Temperatur vom Wasserstoff durchdrungen, wie Graham[1]) durch einen Versuch mit einer rothglühenden Palladiumröhre zeigte, durch welche Wasserstoffgas geleitet wurde. Am grössten aber fand er die Absorption, wenn das Palladium als Kathode im Voltameter benützt wird. So behandelt, nahm es über sein 900faches Volumen Wasserstoffgas auf.

Beetz[2]) fand ein Durchwandern von Wasserstoff durch Palladiumblech bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auf der einen Seite Wasserstoff electrolytisch entwickelt wurde. Es geschah durch Bestimmung der electromotorischen Kraft zwischen Zink in konzentrirter Zinkvitriollösung und der anderen vor jeder electrolytischen Einwirkung geschützten Seite des Palladiumbleches vor und nach dem Schliessen des electrolysirenden Stromes. Er benützte dabei dieselbe Versuchsanordnung, wie sie schon von Root[3]) für Platinblech verwendet wurde.

Bei der electrolytischen Beladung mit Wasserstoff zeigt ein Palladiumdraht stets eine beträchtliche Längenausdehnung, bei der Entladung durch Ausglühen, oder durch Sauerstoffentwickelung an demselben eine Zusammenziehung unter das ursprüngliche Mass, die im ersten Falle nach Graham so gross werden kann, wie die vorausgegangene Ausdehnung.

Zur Bestimmung der Volumvergrösserung durch die Beladung benützte ich eine circa 30 mm weite Glasröhre, welche unten durch einen Kork von geringer Höhe dicht verschlossen wurde. Dieser wurde so weit in die Röhre eingedrückt, dass sie am unteren Ende noch auf einige Millimeter frei war. Durch den Kork war der Palladiumdraht, in welcher Form das Palladium ausschliesslich angewendet wurde, sowie der als Anode dienende Platindraht gezogen. Beide Drähte waren

---

[1]) Graham, Proc. Roy. Soc. **15**, 223; **16**, 429; **17**, 212 u. 500.

[2]) Beetz, Sitzungsber. der bayer. Akad. d. Wissensch. 1878, S. 157.

[3]) Root, Berl. Ber. 1876, S. 217.

am unteren Ende zu einer Oese aufgedreht, und durch diese war ein kurzer Glasstab gesteckt, welcher an der unteren Schnittfläche der Röhre seine Auflage hatte, so dass beim Anspannen des Palladiumdrahtes keine Verschiebung eintreten konnte. Anode und Kathode waren parallel gespannt. An dem freien Ende des Palladiumdrahtes wurde ein dünner Kupferdraht mittels einer Klemmschraube befestigt. Dieser führte über eine Rolle und wurde am anderen Ende, aus welchem der Strom austrat, durch ein Gewicht von einem Kilogramm angespannt. In dem Hilfsdrahte war oberhalb der Klemmschraube eine feine Marke eingeritzt, deren Verschiebung während der Beladung durch ein Scalenmikroskop von 31,5facher Vergrösserung gemessen wurde. Dieses Scalenmikroskop diente auch zur Bestimmung des Durchmessers der verwendeten Palladiumdrähte. Beide Enden des Palladiumdrahtes waren mit einer Schellackschichte überzogen, um die Einwirkung der Electrolyse auf das Stück zwischen den beiden Isolierungen zu beschränken. Die Länge des blanken Drahttheiles wurde durch Ausspannen auf einem Lineale, unter Benützung einer Loupe gemessen. Als Zersetzungsflüssigkeit diente bei allen Versuchen verdünnte Schwefelsäure im Verhältnis von 1:20. Der ganze Apparat schliesslich war in einem eisernen Gestell befestigt.

II.

Ausdehnung bei der Beladung.

Die beim ersten Versuche der electrolytischen Einwirkung ausgesetzte Länge des Palladiums betrug 198,5 mm. Der Durchmesser, als Mittelwerth aus mehreren Bestimmungen, ergab sich zu 0,492 mm. Als Stromquelle diente eine aus vier Daniell'schen Elementen gebildete Batterie. Vor Beginn des Versuches wurde der Palladiumdraht so lange dem Einflusse der Streckung durch das Kilogrammgewicht überlassen, bis sich die elastische Nachwirkung sicher vollzogen hatte. Das

Palladium hatte sich nach 24stündiger Beladung mit Wasserstoff um 7,45 mm ausgedehnt, was eine prozentuale Verlängerung von 3,75 mm ausmacht. Der Durchmesser hatte sich dabei von 0,492 mm auf 0,511 mm, also um 0,019 mm vergrössert. Dies entspricht in Hundert 3,84 mm.

Die Volumvergrösserung des Palladiums fand somit bei der electrolytischen Beladung mit Wasserstoff nach allen Richtungen hin gleichmässig statt.

Die hier gefundene Ausdehnung übersteigt die von Graham gefundene um Bedeutendes. Dies hat seinen Grund darin, dass jener Forscher annahm, das Palladium sei mit Wasserstoff vollständig beladen, wenn sich Wasserstoff an der Electrode in sichtbaren Blasen entwickelte. Ferner wurde bei den Versuchen Graham's keine Rücksicht auf die Stromstärke genommen. Dieselbe ist von Einfluss auf den Grad der Beladung, wie später noch ausgeführt werden wird.

III.

Zusammenzug bei der Entladung.

Die eigenthümliche Erscheinung des Zusammenziehens eines mit Wasserstoff gesättigten Palladiumdrahtes hat Graham bei der Entladung eines solchen gesättigten Drahtes durch Ausglühen beobachtet. Die Verkürzung betrug in einem Falle das Doppelte der vorhergegangenen Ausdehnung. Es war also eine absolute Verkleinerung der Länge gegen den Anfangszustand erfolgt. Bei Wiederholung des Versuches mit demselben Palladiumdrahte zeigte sich jedoch keine bestimmte Regelmässigkeit. Ferner fand er diesen Zusammenzug geringer, wenn er den Wasserstoff im Palladium durch Stromumkehr entfernte, ohne jedoch die auf solche Weise hervorgebrachten Zusammenzüge einer weiteren Prüfung zu unterziehen.

Zur weiteren Verfolgung des durch Sauerstoffentwickelung am beladenen Palladium hervorgebrachten Zusammenzuges stellte ich zwei Versuchsreihen an. In allen Fällen wurde

die Beladung so lange fortgesetzt, bis keine weitere Verlängerung, also keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgte. Der zu Versuchsreihe I benützte Draht hatte eine Länge von 141 mm, und einen Durchmesser von 0,498 mm, während in Versuchsreihe II bei demselben Durchmesser die Länge 80 mm betrug. Die Resultate beider Versuchsreihen sind in nachfolgenden Tabellen I und II aufgeführt.

Tabelle I.

Versuch-No.	Verlängerung		Verkürzung	Absolute Längenabnahme
	Millimeter	%	Millimeter	Millimeter
I	4,12	2,92	5,55	1,43
II	4,40	3,12	3,00	—
III	3,60	2,57	4,22	0,62
IV	4,70	3,33	2,35	—

Tabelle II.

Versuch-No.	Verlängerung		Verkürzung	Absolute Längenabnahme
	Millimeter	%	Millimeter	Millimeter
I	2,88	3,55	2,54	—
II	1,70	2,12	2,39	0,69
III	1,83	2,28	2,60	0,77
IV	2,57	3,21	2,95	0,38
V	2,55	3,19	2,84	0,29

Die Verlängerungen sind entsprechend der Reihenfolge der Versuche in Spalte II sowohl in Millimetern als auch in Prozenten aufgeführt. Die dritte Spalte zeigt die erfolgten Verkürzungen durch die Stromumkehr, während die letzte Spalte die absoluten Längenabnahmen in Millimetern, d. h. die Zusammenzüge unter das ursprüngliche Mass des reinen Palladiums, enthält. Wo solche nicht eingetreten sind, ist es in der entsprechenden Zeile gekennzeichnet. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen zeigen, dass die absolute Längenabnahme nicht die Grösse erreicht, wie sie von Graham durch Ausglühen erhalten wurde. Vergleicht man die Längenabnahmen jeder Versuchsreihe unter sich, so findet man, dass sie mit der Anzahl der Beladungen geringer werden, ohne jedoch eine bestimmte Regelmässigkeit aufzuweisen. Wahrscheinlich ist die Lockerung des Drahtes durch das Ausglühen und das zugleich stattfindende Austreten des Wasserstoffes grösser als beim Entladen durch Sauerstoffentwickelung. Ein Ausglühen des Drahtes vor der Beladung änderte die Verhältnisse nicht.

Der in der zweiten Versuchsreihe benützte Draht wurde einer mikroskopischen Prüfung unterzogen. Im reinen Zustande erschien er vollständig dicht. Nach der fünften Entladung dagegen war er in seiner Struktur gänzlich verändert. Der Draht zeigte bedeutende Längs- und Querrisse. Dabei war seine Oberfläche etwa so porös geworden, wie die von Kohlenstäben für Bogenlampen. Ein anderer Palladiumdraht zeigte sich nach der ersten Beladung ebenso dicht, wie im reinen Zustande.

IV.

Verhältniss der Ausdehnung zur aufgenommenen Wasserstoffmenge.

Bei der Anwendung sehr kleiner Stromstärken zur Beladung wird lange Zeit aller abgeschiedene Wasserstoff vom Palladium absorbiert, während das durch einen grösseren Strom entwickelte Gas schon in verhältnismässig kurzer Zeit nicht mehr ganz von der Electrode aufgenommen werden kann. Da die Ausdehnung bei der Beladung nach allen Richtungen hin gleichmässig stattfindet, so liefert die Verfolgung der Längenausdehnung bei der Beladung durch einen Strom von konstanter Stärke ein einfaches Mittel, zu untersuchen, in welchem Verhältnisse die Längenausdehnungen zu den absorbierten Wasserstoffvolumina stehen, solange alles Wasserstoffgas von der Kathode aufgenommen wird. Hierüber wurden zwei Versuche angestellt. Die Stromstärke wurde bei diesen und allen übrigen Versuchen durch ein im Nebenschluss geschaltetes Wiedemann'sches Galvanometer gemessen. Der eine Zweigwiderstand bestand aus einem dicken Neusilberdrahte, welcher zur Vermeidung von Temperaturschwankungen durch ein Tuch verdeckt wurde. In der anderen Zweigleitung befand sich das Galvanometer, dessen Spulen zusammen einen Widerstand von 700 Ohm hatten. Das Galvanometer wurde mit Hülfe eines Kupfervoltameters für fünf verschiedene Stromstärken geaicht. Der so gefundene Reduktionsfaktor war im Mittel = 0,000571 und zeigte erst in der letzten Stelle Abweichungen. Um die Stromstärke beliebig verändern und insbesondere auf einem konstanten Werthe halten zu können, war in den Hauptstromkreis ein Rheostat und ein Rheochord eingeschaltet. Die Resultate beider Versuche nun sind in den Tabellen III und IV aufgeführt. Die erste Spalte enthält die Zeit der Beladung in Minuten, die zweite die jeweilige gesamte Ausdehnung in Scalentheilen des Mikroskopes (31,5 pro 1 Millimeter), während die letzte Spalte die pro Minute sich berechnende Ausdehnung in Scalentheilen enthält.

Tabelle III.

Zeit in Minuten	Ausdehnung in Scalentheilen	Ausdehnung in 1 Minute
15	0,4	0,027
290	8,2	0,028
350	9,6	0,028
1350	37,2	0,028
1370	37,8	0,028
1410	39,0	0,028

Tabelle IV.

Zeit in Minuten	Ausdehnung in Scalentheilen	Ausdehnung in 1 Minute
5	5,2	1,04
10	10,4	1,04
15	15,3	1,02
20	20,8	1,04
25	26,0	1,04
30	31,4	1,04

Die Beladung wurde in beiden Fällen nur so lange fortgesetzt, bis Wasserstoffblasen an der Kathode sichtbar wurden. Während bei dem ersten Versuche, wobei eine Stromstärke von 0,001 Ampère angewendet wurde, der gesamte entwickelte Wasserstoff 24 Stunden lang vom Palladium verzehrt wurde, traten beim zweiten Versuche, bei einer Stromstärke von 0,06 Ampère schon nach einer halben Stunde Wasserstoffblasen auf. Die pro Minute berechneten Ausdehnungen zeigen in beiden Fällen unter sich grosse Uebereinstimmung, mit Ausnahme des ersten Werthes in Tabelle III und des dritten in Tabelle IV. Diese geringen Abweichungen dürften lediglich auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sein. Es ist daher die Ausdehnung des Palladiums bei der electrolytischen Beladung mit Wasserstoff durch einen konstanten Strom, solange alles Wasserstoffgas absorbiert wird, proportional der Zeit. Da nun aber in gleichen Zeiten bei konstanter Stromstärke gleich viele Jone abgeschieden werden, so geht hieraus direkt hervor: die Ausdehnungen sind proportional den aufgenommenen Wasserstoffmengen. Dieses Resultat steht in Uebereinstimmung mit der von Graham gefundenen Thatsache, dass das Hydrogenium im Palladium seine Dichte mit der Stärke der Beladung nicht merklich ändert.

Diese Untersuchung erstreckte sich nur auf Palladium, welches nicht vollständig mit Wasserstoffgas gesättigt war. Theilt man ihm eine stärkere Beladung mit, so sättigt es sich zunächst, und kann in diesem Zustande bekanntlich Monate lang unter luftfreiem Wasser, absolutem Alkohol und Aether aufbewahrt werden, ohne Wasserstoffgas abzugeben. [1])

Bei weiterer Beladung geht das Palladium in den übersättigten Zustand über. Der Uebergangspunkt vom gesättigten in den übersättigten Zustand soll im Nachfolgenden mit dem

---

[1]) Chem. Centr. 1874; 228.

Worte „Sättigungsgrenze“ bezeichnet werden. In diesem übersättigten Zustande besitzt das Palladium die Eigenschaft, selbständig beträchtlich Wasserstoffgas zu entwickeln, sobald der electrolysirende Strom geöffnet wird. Diese selbständige Wasserstoffentwickelung dauert so lange fort, bis die Sättigungsgrenze erreicht ist.

V.

Volumänderungen des übersättigten Palladiums.

Die bisherigen Untersuchungen über das Verhalten des Wasserstoffes zum Palladium beschränkten sich lediglich auf die Wasserstoffaufnahme bis zur Sättigungsgrenze. Ich machte es mir nun zur weiteren Aufgabe, diesen übersättigten Zustand einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Die Aufnahme des Wasserstoffes über die Sättigungsgrenze findet ebenfalls unter Ausdehnung, die selbständige Wasserstoffabgabe unter Verkürzung des Palladiumdrahtes statt. Es handelte sich nun zunächst zu untersuchen, in welchem Verhältnisse diese Ausdehnung zur Verkürzung steht. Um Palladium in gerade gesättigtem Zustande zu haben, wurde ein Draht von 140 mm Länge so lange beladen, bis er beim Oeffnen des Stromes Wasserstoffgas entwickelte. Die Ausdehnung betrug 4,39 mm. Die bei der selbständigen Wasserstoffabgabe eingetretene Verkürzung betrug 0,85 mm. Bei einer Länge von 143,54 mm war somit das Palladium in gerade gesättigtem Zustande. Durch zwei weitere Beladungen wurden nun dem Drahte verschiedene Wasserstoffmengen zugetheilt. Im ersten Falle war:

Ausdehnung	= 26,7	Scalentheile	= 0,847 mm
Verkürzung	= 26,5	„	= 0,841 „
		Differenz	+ 0,006 mm.

Beim zweiten Versuche ergab sich:

Ausdehnung	= 29,5	Scalentheile	= 0,93 mm
Verkürzung	= 29,0	„	= 0,92 „
		Differenz	+ 0,01 mm.

Der übersättigte Palladiumdraht verkürzte sich somit bei der selbständigen Wasserstoffentwickelung um ebensoviel, als es sich bei der Uebersättigung ausgedehnt hatte. Ein Zusammenzug unter das ursprüngliche Mass des gesättigten Drahtes findet nicht statt, wie es analog bei der Entladung von gesättigtem Palladium durch Ausglühen oder Sauerstoffentwickelung eintritt. Dieser Umstand gab ein einfaches Mittel an die Hand zu untersuchen, ob die Streckung des Drahtes während der Wasserstoffentwickelung die Verkürzung beeinflusse. Bei letzteren beiden Versuchen war die Belastung des Drahtes 1 Kilogramm. Ein weiterer Versuch, wobei 0,5 Kilogramm als Belastungsgewicht genommen wurde, ergab folgende Ausdehnungen und Verkürzungen:

Ausdehnung	= 35,3	Scalentheile	= 1,123 mm
Verkürzung	= 35,5	„	= 1,127 „
		Differenz	— 0,004 mm.

Die Veränderung der Streckung innerhalb dieser Grenzen änderte daher die Gleichheit von Ausdehnung und Verkürzung nicht. Die selbständige Wasserstoffentwickelung dauerte in allen Fällen etwa 24 Stunden und wurde dann als beendigt betrachtet, wenn durch eine Loupe kein Entweichen von Wasserstoffbläschen mehr wahrgenommen werden konnte.

VI.

Zusammenhang zwischen der Stromstärke und der Uebersättigung.

Die Verkürzung des übersättigten Palladiumsdrahtes trat nicht nur ein, wenn der Strom geöffnet wurde, sondern auch dann, wenn man die Stromstärke verkleinerte. Diese Wahrnehmung machte ich bei der Vertauschung einer Batterie von vier gegen eine solche von drei Daniell'schen Elementen, während der Beladung. Dabei war nicht etwa die electromotorische Kraft der neuen Batterie so gering, dass durch die grössere electromotorische Kraft der Zersetzungszelle eine Stromumkehr erfolgt wäre, wodurch Sauerstoff am Palladium sich entwickelte, so dass hiedurch eine Verkürzung eingetreten wäre. Die Stromesrichtung war nach wie vor dieselbe, wovon man sich durch Einschalten einer Tangentenbussole in den Stromkreis überzeugte. Es musste sohin vielmehr die Stärke des electrolysirenden Stromes von Einfluss auf den Uebersättigungsgrad des Palladiums sein.

Zur Untersuchung dieses Einflusses wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt. Um die Beladung des Palladiumdrahtes von allen Seiten her möglichst gleichmässig zu bewerkstelligen, wurden zwei neben dem Palladiumdraht parallel gespannte Platindrähte als Anode verwendet. Da es bei kleinen Stromstärken sehr lange währte, bis keine weitere Wasserstoffaufnahme mehr erfolgte, so wurde zur Erlangung möglichst konstanter Ströme eine aus 12 Meidinger-Elementen gebildete Batterie gewählt. Die einzelnen Elemente waren in drei Gruppen zu je vier Elementen parallel geschaltet. Auf diese Weise liess sich die Beladung bei einem Widerstande von etwa 2000 Ohm im Schliessungskreise für eine Stromstärke von 0,001 Ampère vier Tage lang fortsetzen, ohne dass Schwankungen in der Stromstärke eintraten. Nachstehende Tabellen V und VI enthalten die Resultate dieser Versuchsreihen. Der in V verwendete Draht hatte eine Länge von 155,0 mm, der in

VI verwendete Draht eine Länge von 139,0 mm. In Tabelle V sind die jeweiligen Verlängerungen über das ursprüngliche Mass des reinen Palladiums für die betreffenden Stromstärken bei der succesiven Stromsteigerung eingetragen. Ferner enthält sie in der letzten Zeile die Verlängerung, welche das Palladium in gerade gesättigtem Zustande besitzt. Sie wurde erhalten, nachdem das Palladium durch Oeffnen des Stromes den über die Sättigungsgrenze aufgenommenen Wasserstoff vollständig abgegeben hatte. Tabelle VI enthält die bei jeder Stromstärke vorhandene Ausdehnung über das ursprüngliche Mass sowohl während der allmähligen Stromsteigerung als auch während der Stromverminderung.

Tabelle V.

Stromstärke	Ausdehnungen		
	Scalentheile	Millimeter	Prozente
0,001	114,0	3,62	2,34
0,005	129,5	4,11	2,65
0,01	137,5	4,37	2,82
0,02	139,5	4,43	2,86
0,04	141,7	4,50	2,90
0,08	144,5	4,59	2,96
0,10	146,5	4,65	3,00
0,12	148,0	4,70	3,03
0	102,5	3,25	2,10

Tabelle VI.

Stromstärke	Stromsteigerung			Stromverminderung		
	Scalentheile	Millim.	Prozente	Scalentheile	Millim.	Prozente
0	—	—	—	79,9	2,54	1,82
0,002	—	—	—	90,2	2,86	2,05
0,005	93,5	2,97	2,13	94,9	3,01	2,16
0,01	98,3	3,12	2,24	99,4	3,15	2,26
0,02	103,0	3,27	2,36	101,4	3,22	2,31
0,03	105,4	3,35	2,40	104,3	3,31	2,37
0,04	106,3	3,37	2,42	105,8	3,36	2,41
0,05	106,8	3,39	2,43	106,9	3,38	2,42
0,06	107,4	3,41	2,44	107,3	3,41	2,44
0,07	108,1	3,43	2,46	107,9	3,42	2,45
0,08	108,9	3,46	2,48	108,5	3,44	2,47
0,09	109,5	3,48	2,50	109,2	3,45	2,48
0,10	109,7	3,48	2,50	109,7	3,48	2,50

Die totalen Verlängerungen weichen in beiden Versuchen wesentlich von einander ab. Im einen Falle war die totale Verlängerung 3,0 %, im anderen Falle 2,5 % bei 0,1 Ampère. Trägt man jedoch die Stromstärken als Abscissen, die zugehörigen prozentischen Verlängerungen als Ordinaten in ein rechtwinkeliges Coordinatensystem ein, so erhält man zwei

ganz gleich verlaufende Kurven. (Taf. I. Fig. I und II.) In Fig. II ist auch noch die Kurve der Verlängerungen bei der allmäligen Reduktion der Stromstärke punktiert eingetragen. Die geringen Abweichungen der Verlängerungen während der Stromsteigerung gegen die bei der Stromverminderung gefundenen, haben ihren Grund in der mit der grössten Vorsicht nicht zu vermeidenden Krümmung des Drahtes bei lange andauernder Beladung. Hierin mag wohl auch der Grund liegen, warum im einen Falle die totale Verlängerung so abweichend gegen die andere gefunden wurde, während die relativen Verlängerungen in guter Uebereinstimmung stehen. Die Beladung bei 0,001 Ampère dauerte 72 Stunden. Ehe man die Stromstärke steigerte, überzeugte man sich, dass 12 Stunden lang keine weitere Verlängerung, also keine Wasserstoffaufnahme mehr eingetreten war. Bei grösseren Stromstärken hatte die Uebersättigung schon nach wenigen Minuten ihre Grenze erreicht. Auf die Stromdichte konnte wegen der durch die Ausdehnung, sowie durch die Bildung von Palladiumschwarz auf dem Drahte bedingten Veränderlichkeit der Oberflächengrösse während der Beladung keine Rücksicht genommen werden. Die so gefundenen Zahlen besitzen daher nur relativen Werth. Es entspricht somit jeder Stromstärke ein bestimmter Grad der Uebersättigung, welcher durch länger fortgesetzte Electrolyse nicht mehr gesteigert werden kann.

In Tabelle VI (Kurve II) war bei 0,10 Ampère das Maximum der Uebersättigung erreicht. Die Kurve I dagegen zeigt bei 0,10 Ampère noch die Tendenz des Ansteigens. Dass in Kurve II das Maximum der Verlängerung schon bei einer kleineren Stromstärke eintrat als in Kurve I hat vermutlich seinen Grund in der im ersten Falle herrschenden grösseren Stromdichte.

Als besonders charakteristische Eigenschaft möchte ich noch hervorheben, dass nach erfolgter Uebersättigung für eine bestimmte Stromstärke beim Oeffnen des Stromkreises in den ersten Augenblicken keine Verminderung der Gasentwickelung am Palladium zu erkennen ist. Dieses Vermögen, bei dem

Fortbestehen des electrolysirenden Stromes eine bestimmte Wasserstoffmenge festzuhalten, bei Stromverminderung aber so viel wieder abzugeben, bis ein der neuen Stromstärke entsprechender Uebersättigungsgrad herbeigeführt ist, legt es nahe, diesen Zustand als einen stationären aufzufassen. Von dem bei der Uebersättigung stets neu aufgenommenen Wasserstoffe wird gleichzeitig wieder ein Theil abgegeben, so lange, bis die von Neuem aufgenommene Wasserstoffmenge und die sich continuirlich wieder entwickelnde einander gleich sind, d. h. bei einer bestimmten Stromstärke tritt sekundlich ebensoviel Wasserstoff in das Palladium ein, als sich sekundlich aus dem Palladium befreit. Zufuhr und Abgang sind einander gerade gleich. Mit diesem Punkte hat die Uebersättigung und die dadurch erfolgte Volumvergrösserung ihre Grenze erreicht.

Es schien mir noch notwendig zu beweisen, dass die Steigerung der Ausdehnung mit der Stromstärke ihren Grund nicht in der grösseren Wärme-Entwickelung, sondern in der Mehraufnahme von Wasserstoffgas hat. (Genaueres darüber vergl. C, II, S. 57.)

VII.

Bestimmung der absoluten Gasmengen.

Zunächst war nun zu untersuchen, ob die Ausdehnung bei der Uebersättigung in demselben Verhältnisse zur aufgenommenen Wasserstoffmenge stattfindet, wie sie für den Zustand unter der Sättigungsgrenze gefunden wurde.

Der zu diesem Versuche benützte Apparat war aus Glas gefertigt und ist in Tafel I Fig. 3 abgebildet. Zur Aufnahme des übersättigten Palladiums diente das Gefäss *C*. Der Draht wurde durch die Oeffnung bei *B* eingebracht. Dabei war der obere Theil des Apparates von *B* aus noch nicht angebracht. Der Hahn war dabei so gestellt, dass der Palladiumdraht leicht in das Gefäss fallen konnte. Hierauf wurde der Hahn um 90° gedreht, so dass

C dicht verschlossen war. Das an C angebrachte Schenkelrohr diente zur Aufnahme von Quecksilber, welches in beiden Schenkeln bis zu den Marken M_1 und M_2 reichte. An M_1 befand sich zugleich der Nullpunkt der Scala. Das Volumen des Gefässes C bis zur Marke M_1 hin wurde durch Wägung leer und mit Quecksilber angefüllt bestimmt. Das durch die selbständige Wasserstoffentwickelung von V auf $V+V_h$ vergrösserte Volumen wurde durch Aufgiessen von Quecksilber auf das ursprüngliche Volumen V zurückgeführt. Durch den Druck, welcher zur Einstellung des Quecksilbers an die Marke M_1 nötig war, konnte das Wasserstoffvolumen V_h berechnet werden.

Bezeichnet

$b_1 = 730$ mm den Barometerstand,
$t_1 = 17^0{,}8$ die Temperatur in Celsius vor dem Versuche,
$v = 19{,}073$ ccm das unter diesen Verhältnissen gefundene Volumen von C; ferner
$h = 186$ mm die Quecksilbersäule,
$b_2 = 715$ mm den Barometerstand,
$t_2 = 15^0{,}4$ Celsius die Temperatur nach vollendetem Versuche, und
$\alpha = 0{,}00367$ den Ausdehnungscoefficienten für Gase,

so ergibt sich

$$V_h = \frac{v}{760}\left[\frac{b_2+h}{1+\alpha t_2} - \frac{b_1}{1+\alpha t_1}\right]$$

als das Volumen des entwickelten Wasserstoffes bei 0^0 Cels. und 760 mm Druck. Setzt man die Werthe für Drucke und Temperaturen ein, so findet sich

$$V_h = 4{,}203 \text{ ccm.}$$

Hiebei wurde das durch den Draht verdrängte Volumen als verschwindend klein gegen das Volumen V vernachlässigt. Die der electrolytischen Einwirkung ausgesetzte Länge des Drahtes betrug 150 mm, sein Durchmesser 0,556 mm, das Volumen des Palladiums also 0,0364 ccm. Die selbständig entwickelte Wasserstoffmenge von 4,203 ccm entspricht dem

circa 115fachen Volumen des Drahtes. Das Palladium befand sich zwei Monate lang im Apparate, ohne dass nach 24 Stunden eine weitere Volumveränderung vor sich gegangen wäre, wie man sich von Zeit zu Zeit durch Beobachtung des Druckes und der Temperatur und durch Reduktion auf normale Verhältnisse überzeugte. Trotzdem das Palladium im Apparate schliesslich in einem wasserstoffhaltigen Mittel sich befand, hatte es allen Wasserstoff bis zur Sättigungsgrenze abgegeben, denn nach Vertauschung der wasserstoffhaltigen, atmosphärischen Luft gegen wasserstofffreie zeigte sich keine Druckvergrösserung mehr. Die Beladung war bei einer Stromstärke von 0,05 Ampère vorgenommen und sieben Stunden lang fortgesetzt worden. Nach dieser Zeit war man sicher, dass die Uebersättigung ihre Grenze erreicht hatte. Der Draht war so rasch als möglich aus der Zersetzungszelle genommen, mit Filtrirpapier getrocknet und in den Apparat zur Bestimmung des Wasserstoffvolumens eingebracht worden. Die ganze Manipulation hatte nur wenige Sekunden gedauert, so dass der Verlust an Wasserstoffgas während dieser kurzen Zeit nicht merklich in Betracht kommen kann.

Die Bestimmung der dauernd gebundenen Wasserstoffmenge geschah durch Wägung des Drahtes vor und nach der Vertreibung des Wasserstoffes durch Ausglühen.[1]) Um eine Oxydation des Palladiums während des Prozesses zu vermeiden, geschah das Ausglühen in einer mit getrockneter Kohlensäure gefüllten, hart schmelzbaren Glasröhre, welche durch einen Saugapparat sehr verdünnt gehalten wurde. Das Ausglühen wurde nur bis zur mässigen Rothgluth getrieben.

---

[1]) Die Entziehung des Wasserstoffes konnte bei diesen Versuchen nicht durch Sauerstoffentwickelung vorgenommen werden, da sich das Palladium bei längerer Sauerstoffentwickelung oxydiert. Ebenso konnte man sich nicht auf das Gewicht des Drahtes vor der Beladung beziehen. Dasselbe wurde stets grösser gefunden, als nach dem Ausglühen. Es ging wahrscheinlich während der Beladung etwas Palladium in Lösung, da sich stets die verdünnte Schwefelsäure bräunlich färbte.

Es ergab sich:

Gewicht des Palladiums

vor dem Ausglühen	0,8836 gr
nach dem Ausglühen	0,8808 gr

hieraus Gewicht des Hydrogeniums 0,0028 gr.

Das Volumen des Wasserstoffes berechnet sich bei einem spezifischen Gewichte von 0,0000895 zu 31,285 ccm. Dies entspricht dem 860fachen Volumen des Palladiums. Durch wiederholtes Ausglühen und Wägen überzeugte man sich, dass alles Wasserstoffgas aus dem Palladium gewichen war Im Ganzen hatte somit der Draht fast sein 1000faches Volumen Wasserstoffgas absorbirt. Da die Gewichtsabnahme durch das Ausglühen nur wenige Milligramm betrug, so mussten die Wägungen mit der äussersten Vorsicht vorgenommen werden. Sie wurden durch Beobachtung der Schwingungen in der üblichen Weise ausgeführt.

Ein weiterer Versuch über die Menge des dauernd gebundenen Wasserstoffes ergab:

Gewicht des Hydrogeniums	0,0026 gr
Volum des Wasserstoffgases	29,0440 ccm
Volum des Palladiums	0,0328 ccm.

Das Palladium hatte hienach sein 885faches Volumen Wasserstoffgas aufgenommen.

Die beim ersten Versuche selbständig entwickelte Wasserstoffmenge war 115 Volumtheile, die dauernd gebundene 860 Volumtheile des Palladiums, somit letztere das 7,48fache. Vergleicht man die Volumvergrösserung für die Uebersättigung bei 0,05 Ampère mit jener, dem gesättigten Zustande entsprechenden, so ergibt sich aus Tabelle V:

übersättigt	2,915% [1]
gesättigt	2,100%
Differenz	0,815%;

[1]) Der Werth 2,915% wurde aus Tabelle V durch Interpolation erhalten.

aus Tabelle VI:

übersättigt	2,43 %
gesättigt	1,82 %
Differenz	0,61 %.

Die Volumzunahmen bis zur Sättigungsgrenze verhalten sich demnach zu den der Uebersättigung entsprechenden Volumzunahmen

wie 2,10 : 0,815	= 2,57
und 1,82 : 0,61	= 2,99
Im Mittel	2,78.

Während demnach die Volumzunahme bis zur Sättigungsgrenze nur das 2,78 fache der weiteren Volumvergrösserung beträgt, ist die Wasserstoffaufnahme durch die Sättigung das 7,48 fache der durch die Uebersättigung herbeigeführten weiteren Wasserstoffaufnahme, d. h. nach Ueberschreitung der Sättigungsgrenze wächst das Volumen stärker, als dem aufgenommenen Wasserstoffe entspricht, wonach sich der Wasserstoff im übersättigten Palladium in einem Zustande weit geringerer Dichte befindet als im gesättigten Palladium.

Versuche darüber, ob diese Dichte für die Uebersättigung bei allen Stromstärken die gleiche ist, oder ob sie mit wachsender Stromstärke abnimmt, sind für spätere Zeit vorbehalten. Bei diesem Vergleiche musste man sich auf die in den früheren Versuchen gefundenen Ausdehnungen beziehen. Das Herausnehmen des Drahtes aus dem Apparate, in welchem die Ausdehnung bis zur Sättigungsgrenze, sowie die durch die Uebersättigung hervorgebrachte weitere Ausdehnung zu messen gewesen wäre, hätte zu viel Zeit in Anspruch genommen. Der damit verbundene Verlust an Wasserstoffgas dürfte jedenfalls nicht mehr vernachlässigt werden.

Untersuchungen von Troost und Hautefeuille[1]) ergaben, dass die Spannkraft des aus dem Palladium bei ver-

[1]) Troost und Hautefeuille, Compt. rend. 1874; I. pge. 686.

schiedenen Temperaturen entweichenden Wasserstoffgases bis zu 600 Volumina Wasserstoffgehalt unabhängig ist von der Menge des eingeschlossenen Wasserstoffes. Bis zu dieser Sättigung hat daher die Legirung den Charakter einer chemischen Verbindung. Der von 600 bis zu 800 Volumina betragende Wasserstoff entspricht nicht mehr der Zusammensetzung dieser Verbindung $Pd\,H_2$; er wird nur mechanisch festgehalten. Er entweicht nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Dieser Zustand scheint daher ein Uebergangszustand zu dem übersättigten Stadium zu sein, in welchem bei der Uebersättigung durch eine Stromstärke von 0,05 Ampère das Hydrogenium als nur 0,37 mal so dicht wie im gesättigten Zustande nach den gefundenen Daten sich berechnet.

VIII.

Palladium im freien Wasserstoff.

Zu einem Versuche über die Menge des durch Palladiumdraht oder Palladiumblech bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommenen freien Wasserstoffgases benützte ich denselben Apparat, der schon zur Bestimmung der Menge des selbständig aus dem übersättigten Palladium sich entwickelnden Wasserstoffgases gedient hatte. (Taf. I, Fig. 3.) An der Oeffnung bei *B* wurde mit Hilfe eines kurzen Gummischlauches eine Glasröhre *F* angebracht. Diese war am anderen Ende mit einem dicht verschliessbaren Hahn *G* versehen. Nachdem beide Hähne geöffnet waren, wurde der Apparat in umgekehrter Stellung mit Wasserstoffgas gefüllt. Dieses kam aus einem gewöhnlichen Wasserstoffentwickelungsapparate und wurde getrocknet, indem man es durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Glasröhre leitete. Das Schenkelrohr *D* war bei der Füllung mit der Oeffnung *E* nach unten gerichtet. Durch *E* trat das Wasserstoffgas ein. Nach etwa einer Viertelstunde konnte man sicher sein, dass alle atmosphärische Luft im Apparate verdrängt war. Hierauf wurde nun der Hahn *G* verschlossen und der Apparat wieder

in die ursprüngliche Stellung versetzt, so dass das Schenkelrohr *D* mit der Oeffnung *E* jetzt nach oben gerichtet war. Dieses wurde nun mit Quecksilber bis nahe zur Marke *M* angefüllt. Der Palladiumdraht, welcher ein Volumen von circa 0,02 ccm hatte, wurde nach Schliessung des unteren Hahnes durch die Bohrung von *G* in die Glasröhre *F* gebracht und hierauf Hahn *G* verschlossen. Nachdem durch das Oeffnen des unteren Hahnes der Palladiumdraht in den Raum *C* des Apparates gefallen war, wurde auch dieser Hahn dauernd geschlossen. Den Nullpunkt der Scala verschob man jetzt an die Stelle, an welche sich das Quecksilber einstellte. Es bildete sich ein Ueberdruck von 19 mm Quecksilbersäule. Etwa eine Stunde lang wurde die Einstellung des Quecksilbers beobachtet. Dabei zeigte sich keine Volumänderung, woraus geschlossen werden darf, dass während dieser Stunde keine Wasserstoffaufnahme erfolgte. Der Draht befand sich sechs Wochen lang im Apparate, ohne dass eine wesentliche Veränderung in der Stellung des Quecksilbers vor sich gegangen wäre. Bei Beginn des Versuches war

Barometerstand	b	= 720,8 mm,
Temperatur	t	= 17°,7 Cels.,
Ueberdruck	h	= 19 mm,
Volumen	V	= 19,087 ccm.

Bei 0° und 760 mm, dann 17,440 ccm.

Nach sechs Wochen

	b	= 720 mm,
	t	= 16°,7 Cels.,
	h	= 15 mm,
	V	= 19,073 ccm.

Bei 0° und 760 mm Druck ist dieses Volumen 17,380.

Das fehlende Volumen von 0,06 ccm wurde vom Palladium aufgenommen, da auf Grund des vorigen Versuches angenommen werden kann, dass der Hahnabschluss vollkommen dicht war. Dies entspricht etwa dem 3fachen Volumen des Drahtes.

Ein zweiter Versuch wurde mit einem Palladiumblechstreifen von 0,15 mm Dicke ausgeführt. Dieser wurde vorher gut ausgeglüht. Hiebei wurde electrolytisch entwickeltes Wasserstoffgas verwendet. Nachdem eine graduirte Glasröhre mit electrolytisch dargestelltem Wasserstoffgas angefüllt war, wurde das Palladiumblech in die Röhre eingebracht. Die Oeffnung der Röhre war dabei nach unten gerichtet, so dass nicht merklich Wasserstoffgas entweichen konnte. Der Palladiumblechstreifen war an einem Platindrahte befestigt und befand sich auf diese Weise ganz im oberen Theile der Röhre. Nach diesen Vorbereitungen wurde die Röhre mit ihrem offenen Theile in Quecksilber eingesenkt. Eine messbare Volumänderung trat innerhalb 48 Stunden nicht ein.

Ein Versuch, den auf diese Weise aufgenommenen Wasserstoff durch Wägungen zu bestimmen, musste als unnütz aufgegeben werden. Die geringe Gewichtszunahme liegt ausserhalb der Grenze des mit Sicherheit Messbaren.

In einer Angabe[1]), nach welcher das Palladium bei gewöhnlicher Temperatur schon 376 Raumtheile Wasserstoffgas aufnimmt, ist wahrscheinlich Palladiumschwamm, oder electrolytisch am Palladium entwickelter Wasserstoff verstanden.

IX.

Abhängigkeit der electromotorischen Stellung des Palladiums vom Wasserstoffgehalt.

a) Es wurden eine Reihe von Versuchen über die electromotorische Stellung des Palladiums bei verschiedenem Wasserstoffgehalte angestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Potentialdifferenz zwischen Zink in concentrirter Zinkvitriollösung und Palladium in verdünnter Schwefelsäure im Verhältniss von 1:20 während der Beladung gemessen. Zur

[1]) Roscoe und Schorlemmer, Ausführl Lehrb. d. Chem. Bd. 1, S. 98.

Messung diente ein Wiedemann'sches Galvanometer, welches einen Widerstand von 12,000 Ohm hatte, so dass der geringe Widerstand der Polarisationszelle gegen den grossen äusseren Widerstand vernachlässigt werden konnte. Das Gefäss, in welchem das Palladium beladen wurde, war mit einem zweiten Gefässe, in welchem verdünnte Schwefelsäure sich befand, und dieses mit einem dritten Gefässe, das in gesättigter Zinksulfatlösung amalgamirtes Zink als positiven Bestandtheil des Elementes enthielt, durch Heber verbunden. Die Heber waren unten durch Pergamentpapier verschlossen und mit verdünnter Schwefelsäure angefüllt. Die Verfolgung der Polarisation des Palladiums geschah durch die Beobachtung der Umkehrpunkte der am Galvanometer durch die Schliessung des secundären Stromes hervorgebrachten Ausschläge mittels Fernrohr und Scala. Da stets der secundäre Strom so lange geschlossen blieb, bis die Magnetnadel den Umkehrpunkt erreicht hatte, so war bei allen Messungen die Zeitdauer der Schliessung fast genau dieselbe. Der Stromschluss wurde durch einen Beetz'schen Schlüssel hervorgebracht. Bei dieser Versuchsanordnung konnte die Messung nur bei geöffnetem primären und geschlossenem secundären Strome vorgenommen werden. Da jedoch die Schwingungsdauer der Magnetnadel und dadurch die Zeitdauer der Schliessung eine sehr kleine war, so konnte bei dem grossen, äusseren Widerstand diese Methode ohne weitere Bedenken angewendet werden, um so mehr als die so gefundenen Zahlenwerthe nur dem Zwecke der Vergleichung dienen sollten. Als relatives Mass für den Wasserstoffgehalt dienten die jeweiligen Ausdehnungen des Palladiumdrahtes, welche in Scalentheilen des Mikroskopes gemessen wurden. Ein Normal-Daniell-Element — amalgamirtes Zink in concentrirter Zinkvitriollösung, Kupfer in gesättigter Kupfervitriollösung, $E = 1{,}07$ Volt.[1]) — brachte einen Ausschlag von 132 Doppelmillimetern an der Scala des Fernrohres hervor.

[1]) Grawinkel und Strecker, Hilfsbuch für die Electrotechnik 1888, S. 337.

Tabelle VII enthält die jeweiligen Ausdehnungen des Palladiumdrahtes von 150 mm Länge in Scalentheilen, Millimetern und Procenten, sowie die zugehörigen electromotorischen Kräfte, bezogen auf 1 Normal-Daniell.

Tabelle VII.

Scalentheile	Ausdehnungen		Electromot. Kraft
	Millimeter	Procente	
0	0	0	0,65
9,6	0,305	0,203	0,65
37,2	1,18	0,79	0,68
37,8	1,20	0,80	0,70
47,2	1,50	1,00	0,70
75,0	2,38	1,58	0,66
98,0	3,11	2,07	0,61
105,5	3,35	2,23	0,51
127,8	4,05	2,70	0,44
130,0	4,12	2,74	0,43
133,5	4,24	2,83	0,42
133,5	4,24	2,83	0,42

Die Beladung wurde begonnen bei einer Stromstärke von 0,001 Ampère, welch letztere successive erhöht wurde. Während der Beladung stieg anfänglich die electromotorische Kraft unbedeutend an, bis zu 0,70 D, wobei die Ausdehnung 47,2 Scalentheile erreicht hatte. Der mittlere Werth der electromotorischen Kraft war bisher 0,68 D [1]). Bei 75 Scalentheilen

[1]) Dieses Resultat steht in guter Uebereinstimmung mit dem von Beetz (Sitzungsber. d. b. Akad. d. W., 1879) für die Polarisation $Zn \mid Pd\,H = 0{,}69\ D$ durch einen kurz andauernden Strom gefundenen

Ausdehnung war geringe sichtbare Wasserstoffentwickelung eingetreten, das Palladium also schon theilweise im übersättigten Zustande. Mit diesem Punkte begann die Polarisation zu steigen. Die electromotorische Kraft gegen Zink sank im weiteren Laufe der Uebersättigung bis zu 0,42 *D*.

b) Der Verlauf der Polarisation während der freiwilligen Wasserstoffentwickelung lieferte die in Tabelle VIII aufgeführten Werthe. Die Wasserstoffentwickelung vollzog sich bei geöffnetem secundären Stromkreise. Dieser wurde nur während jeder Messung geschlossen.

Tabelle VIII.

Zeit	Verkürzung	Electromot. Kraft
1	0,2	0,65
5	1,0	0,66
15	2,0	0,66
20	2,5	0,66
25	3,0	0,66
30	4,0	0,67
35	4,5	0,67
40	5,0	0,67
45	6,0	0,67
240	31,0	0,67

Spalte I enthält die Zeit nach dem Oeffnen des polarisirenden Stromes in Minuten, Spalte II die Verkürzungen des Palladiumdrahtes in Scalentheilen und Spalte III die electromotorischen Kräfte. Die electromotorische Kraft war während der ganzen Dauer der selbständigen Wasserstoffentwickelung fast constant geblieben, nämlich nur um ganz Weniges gestiegen. Sie hatte schon eine Minute nach dem Oeffnen des primären Stromes den Werth erreicht, welcher der Polarisation unter der Sättigungsgrenze bei der Beladung entspricht.

c) Diesem Palladiumdrahte, welcher nun bis zur Sättigungsgrenze seinen Wasserstoff abgegeben hatte, wurde nach und nach der noch eingeschlossene Wasserstoff durch Sauerstoffentwickelung entzogen. Dabei wurde ebenfalls die Polarisation verfolgt. Es wurde von Minute zu Minute eine Ablesung am Mikroskope und eine Messung der Polarisation vorgenommen. Bis das Palladium keine weitere Verkürzung mehr aufwies, also allen Wasserstoff abgegeben hatte, vergingen drei Stunden. Da der ganze Verlauf des Versuches ohne jegliche Störung vor sich ging, so führe ich hier nur die von fünf zu fünf Minuten und später die von zehn zu zehn Minuten gefundenen Werthe in Tabelle IX auf. Die Zeiten sind wieder in Minuten, die Verkürzungen in Scalentheilen des Mikroskopes aufgeführt.

Tabelle IX.

Zeit	Verkürzung	E	E—0,67	Zeit	Verkürzung	E	E—0,67
0*	0	0,67	0	80	112,8	1,61	0,94
0*	0	0,67	0	85	115,0	1,69	1,02
5	15,0	0,67	0	90	117,3	1,72	1,05
10	26,0	0,67	0	95	119,0	1,75	1,08
15	38,0	0,67	0	100	120,4	1,77	1,10
20	50,5	0,68	0,01	105	121,8	1,79	1,12
25	60,5	0,67	0	110	123,5	1,80	1,13
30	70,0	0,80	0,13	115	124,0	1,82	1,15
35	78,5	0,99	0,32	120	125,8	1,83	1,16
40	84,5	1,10	0,43	125	126,7	1,85	1,18
45	89,2	1,16	0,49	130	127,3	1,86	1,19
50	93,5	1,24	0,57	140	128,4	1,87	1,20
55	97,4	1,35	0,68	145	128,8	1,90	1,23
60	102,0	1,38	0,71	150	129,2	1,91	1,24
65	105,0	1,42	0,75	160	130,5	1,91	1,24
70	107,8	1,50	0,83	170	130,8	1,92	1,25
75	110,5	1,54	0,87	180	130,8	1,92	1,25

*) Die erste Ablesung geschah direct vor, die zweite direct nach dem Schliessen des primären Stromes.

Bis zu einer Verkürzung von 70 Scalentheilen (½ Stunde) also hatte die Sauerstoffentwickelung gar keinen Einfluss auf die Polarisation des mit Wasserstoff gesättigten Palladiums gehabt. Alles Sauerstoffgas diente nur zur Entfernung des Wasserstoffes. Bei 70 Scalentheilen Verkürzung erst trat eine Vergrösserung der electromotorischen Kraft ein. Dies ist auch der Punkt, bei welchem die Sauerstoffentwickelung am Palladium sichtbar wurde. Im weiteren Verlaufe der Entladung stieg die electromotorische Kraft bis zu 1,92 D an und erreichte hier ihr Maximum, wo auch die Verkürzung ihr Maximum erreicht hatte. Die Sauerstoffpolarisation kommt also erst vollends zur Geltung, wenn sämmtlicher Wasserstoff aus dem Palladium gewichen ist.

In Taf. II, Fig. 4 sind die Verkürzungen, sowie die zu derselben Zeit gefundenen Ueberschüsse der Polarisation über den Anfangswerth 0,67 D, eingetragen. So lange die electromotorische Kraft constant war, fand die Verkürzung proportional der Zeit statt. Das sichtbare Auftreten von Sauerstoffgas kennzeichnet sich in beiden Kurven durch die Wendepunkte bei A und B.

d) Das Sinken der electromotorischen Kraft im Laufe der Beladung war dann eingetreten, als Wasserstoffblasen am Palladium auftraten (vergl. S. 25 u. 26). Um sicher zu sein, dass das Auftreten von Gasblasen und der etwa dadurch hervorgebrachte grössere Uebergangswiderstand nicht der Grund war, warum das Galvanometer geringere Ausschläge zeigte, wiederholte ich den Versuch unter Vertauschung des Galvanometers gegen ein Mascart'sches Electrometer. Zur Ladung der Aluminiumnadel diente eine constante Beetz'sche Batterie. Das Electrometer war für objective Ablesung, sowie für die Ablesung mit Spiegel und Fernrohr eingerichtet. Es wurde die erstere Art der Beobachtung gewählt. Die Anwendung der Fuchs'schen Methode [1]), wobei das Palladium mit dem

[1]) Fuchs, Pogg. Ann. 1875; 156 S. 158. Wiedemann, Electr. Bd. II. S. 671.

einen Quadrantenpaar und dieses mit der Erde in leitende Verbindung gesetzt wurde, während das Zink mit dem zweiten Quadrantenpaar verbunden war, gestattete Messungen bei geschlossenem primären Strome. Als positiver Bestandtheil der Polarisationszelle diente auch hier amalgamirtes Zink in gesättigter Zinkvitriollösung. Die Verbindung des Palladiums mit dem Zink geschah wie früher, nur war das mittlere Gefäss sowie die beiden Heber mit destillirtem Wasser angefüllt. Die Ausschläge wurden auf ein Normal-Daniellelement bezogen. Letzteres bestand aus vier Reagensgläschen, von welchen zwei destillirtes Wasser, das dritte Zink in concentrirter Zinkvitriollösung, das vierte Kupfer in gesättigter Kupfersulfatlösung enthielt. Sämmtliche Gefässe waren durch Capillarheber unter einander in Verbindung gesetzt. Diese Capillarheber waren mit destillirtem Wasser gefüllt. Das Normalelement brachte im Mittel einen Ausschlag von 15 Doppelmillimetern hervor. Er konnte mit Hilfe eines Commutators verdoppelt werden. Der Abstand des Spiegels von der Scala betrug dabei etwa 1,5 m. Eine Vergrösserung des Ausschlages durch die Vergrösserung des Scalenabstandes war nicht möglich, da sonst das Spaltbild zu undeutlich geworden wäre. Ebenso war die Erzielung eines grösseren Ausschlages durch eine stärkere Ladung der Nadel nicht vortheilhaft, da in Folge der elastischen Nachwirkung in der bifilaren Aufhängung die Einstellung nicht mit Sicherheit zu beobachten war. Zwischen je zwei gleichen Messungen wurden die Ausschläge durch das Normalelement controllirt. Bei derselben Versuchsreihe erwies sich die Ladebatterie stets als sehr constant.

Die nachstehenden Tabellen X und XI enthalten die Resultate zweier Versuchsreihen.

Tabelle X.

Ausdehnung			Electrom. Kraft
Scalentheile	Millimeter	Procente	
0	0	0	0,66
0,2	0,007	0,0087	0,64
0,8	0,026	0,032	0,64
1,5	0,048	0,060	0,65
3,0	0,095	0,12	0,64
62,5 *	1,98	2,49	0,53
63,0	2,00	2,50	0,55
63,5	2,02	2,52	0,53
64,0	2,03	2,54	0,49
67,0	2,13	2,66	0,48
68,0	2,16	2,70	0,47
69,5	2,21	2,76	0,47
74,0	2,35	2,94	0,46
75,0	2,38	2,98	0,44
82,0	2,60	3,25	0,39
82,0	2,60	3,25	0,66 **

Anmerkung: Bei den mit * bezeichneten Ausdehnungen waren Wasserstoffblasen am Palladium bemerkt worden. Da sich jedoch der Beginn des Sichtbarwerdens von Wasserstoffblasen über Nacht vollzog, so ist anzunehmen, dass schon vor dem Erreichen dieser Ausdehnungen die Sättigungsgrenze überschritten wurde.

Anmerkung: Die mit * * bezeichneten electromotorischen Kräfte wurden eine Minute nach dem Oeffnen des primären Stromes erhalten.

Tabelle XI.

Ausdehnung			Electrom. Kraft
Scalentheile	Millimeter	Procente	
0	0	0	0,66
0,5	0,015	0,015	0,68
1,0	0,031	0,031	0,65
1,5	0,047	0,047	0,66
1,9	0,060	0,060	0,68
2,3	0,073	0,073	0,66
2,6	0,082	0,082	0,65
3,0	0,095	0,095	0,66
4,5	0,142	0,142	0,68
76,0 *	2,412	2,412	0,59
76,5	2,428	2,428	0,57
80,0	2,54	2,54	0,52
82,0	2,60	2,60	0,49
85,0	2,70	2,70	0,42
86,0	2,73	2,73	0,43
88,0	2,79	2,79	0,40
92,5	2,90	2,90	0,41
92,5	2,90	2,90	0,67 **

Anmerkung: Bei den mit * bezeichneten Ausdehnungen waren Wasserstoffblasen am Palladium bemerkt worden. Da sich jedoch der Beginn des Sichtbarwerdens von Wasserstoffblasen über Nacht vollzog, so ist anzunehmen, dass schon vor dem Erreichen dieser Ausdehnungen die Sättigungsgrenze überschritten wurde.

Anmerkung: Die mit ** bezeichneten electromotorischen Kräfte wurden eine Minute nach dem Oeffnen des primären Stromes erhalten.

Der nach Tabelle X verwendete Draht hatte eine Länge von 80 mm, der nach Tabelle XI verwendete eine Länge von 100 mm. Das Palladium war in beiden Fällen neu.

Diese electrometrischen Versuche zeigen also, dass das bei den entsprechenden galvanometrischen Versuchen beobachtete Sinken der Stromstärke nicht seinen Grund im Auftreten von Wasserstoffblasen hatte, sondern bedingt war durch das Anwachsen der Polarisation und das dadurch herbeigeführte Sinken der electromotorischen Kraft *Pd H | Zn*.

Im Verlaufe der Beladung, welche bei einer Stromstärke von 0,001 Ampère begonnen wurde, hatte sich bei allen Versuchen Palladiumschwarz, (Palladium in fein vertheiltem Zustande) auf dem Drahte gebildet. Nach Beetz[1]) ändert ein Ueberzug von Palladiumschwarz den Werth der Polarisation nicht. Böttger[2]) fand eine bedeutende Wasserstoffpolarisation an Palladiumplatten, welche mit einem Ueberzug von Palladiumschwarz versehen waren. Er führt den Beweis durch folgende Worte: „Vergrössert man die Oberfläche einer Palladiumplatte dadurch, dass man sie mit Palladiumschwarz überkleidet, und behandelt man auf gleiche Weise eine Platinplatte mit Platinschwarz und benutzt sie dann als Electroden bei der Wasserzerlegung einige Zeit lang, so erweisen sie sich, der Batterie entzogen, als so ausserordentlich starke Electromotoren, dass Platten von nur 30 qcm wirksamer Oberfläche mit den Drähten eines geeigneten Electromagneten in Verbindung gesetzt, diesen so kräftigen, dass er momentan ein Gewicht von mehr als 25 kgr zu tragen im Stande ist.“ Durch die Vergrösserung der Electroden war es Böttger wohl möglich, einen grösseren secundären Strom zu erzielen. Die Bildung von Palladiumschwarz und die dadurch herbeigeführte Vergrösserung der Oberfläche aber kann nicht die Ursache des Ansteigens der Polarisation sein. Sie wächst im Gegen-

[1]) Beetz, Sitzungsber. d. b. Akad. d. Wissensch. 1879, S. 148.

[2]) Böttger, Jahresber. d. Frankf. ph. Ver. 1875—1876.

theil bei gleichbleibender Stromintensität mit Verkleinerung der Electroden bis zu einem Maximum an.[1]) Durch die längere Zeit fortgesetzte Electrolyse war vielmehr das Palladium in fein vertheiltem Zustande übersättigt, und in diesem übersättigten Zustande zeigt es eine weit grössere Wasserstoffpolarisation als wie im Zustande unter der Sättigungsgrenze. Tabelle XII zeigt die Resultate, welche bei der Uebersättigung eines bis zur Sättigungsgrenze schon beladenen Palladiumdrahtes gefunden wurde. Die Uebersättigung geschah bei allmähliger Stromsteigerung. Auf dem Drahte war bereits Palladiumschwarz gebildet. Die Annahme, dass auch dieses gesättigt war, sowie die weitere Annahme, dass auch fein vertheiltes Palladium bei der Stromsteigerung sich successive mehr und mehr mit Wasserstoff übersättigt, ist sicher berechtigt. Vor dem Schliessen des primären Stromes war die electromotorische Kraft $E = 0{,}64$ Daniell.

[1]) Lenz, Wiedemann, Electr., Bd. 2, S. 681.

Tabelle XII.

Stromstärke Ampère	Ausdehnung Scalentheile	Electrom. Kraft E_1	$E-E_1$
0	0	0,64	0
0,001	0	0,57	
,,	4,5	0,57	
,,	6,5	0,56	
,,	6,5	0,56	0,08
0,002	6,5	0,54	
,,	6,8	0,51	
,,	7,0	0,51	
,,	9,0	0,51	
,,	9,3	0,53	
,,	9,5	0,51	
,,	9,5	0,51	0,13
0,005	9,5	0,49	
,,	10,0	0,48	
,,	11,5	0,48	
,,	12,0	0,48	
,,	12,0	0,48	0,16
0,05	12,0	0,43	
,,	13,0	0,44	
,,	15,0	0,43	
,,	16,0	0,43	
,,	16,0	0,43	0,21
0,10	16,0	0,40	
,,	17,0	0,41	
,,	18,0	0,40	
,,	18,0	0,40	0,24
0	18,0	0,66 *	

*) Eine Minute nach Oeffnen des polarisirenden Stromes gefunden.

Spalte I enthält die Stromstärken, Spalte II die Verlängerungen als vergleichsweises Mass für die Wasserstoffaufnahme, Spalte III die electromotorischen Kräfte E_1. In Spalte IV ist ausserdem noch der Ueberschuss der ursprünglich gefundenen electromotorischen Kraft $E = 0{,}64\ D$ über den bei der Uebersättigung für eine bestimmte Stromstärke gefundenen Werth E_1 aufgeführt. Sofort nach dem Schliessen des Stromes zeigte das Palladium gegen Zink die electromotorische Kraft $E_1 = 0{,}57\ D$. Mit der Steigerung der Stromstärke sank dieser Werth allmählig bis zu $0{,}40\ D$. In Taf. III, Fig. 5 ist die Kurve für die Verlängerungen, sowie die Kurve für die Werthe $E - E_1$ aufgezeichnet. In beiden Fällen sind die Stromstärken als Abscissen in demselben Massstabe aufgetragen. Beide Kurven zeigen ganz denselben Verlauf. Verlängerung und Polarisation hatten bei 0,1 Ampère ihren maximalen Werth noch nicht erreicht.

Das allgemeine Resultat dieser Untersuchung über die Polarisation des Palladiums durch Wasserstoff ist demnach folgendes:

Solange alles Wasserstoffgas vom Palladium eingeschlossen wird, ist seine Stellung in der Spannungsreihe unveränderlich mit der absorbirten Wasserstoffmenge.

Man hat es bis zur Sättigungsgrenze hin nicht zu thun mit einer Polarisation, welche durch die electromotorische Wirkung des an der Electrode abgeschiedenen Gases auftritt, sondern lediglich mit der Potential-Differenz zwischen der Legirung Palladium—Hydrogenium und Zink. Dieser Annahme entspricht auch folgende Beobachtung von K. R. Koch:[1]) Während die Wasserstoffpolarisation an einer Palladium- und Platinkugel die Reibung gegen eine mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure bedeckte Glasfläche nicht beeinflusste, wurde sie durch die Sauerstoffpolarisation wesentlich geändert. Im ersteren

[1]) K. R. Koch, Wiedem. Ann. d. Phys. u. Chem. 8; 1879 S 93.

Falle bildete sich eben keine active Gasschichte auf dem Metalle, sondern das Wasserstoffgas drang in das Innere des Metalles ein.

Es bestehen im Wesentlichen zwei Theorien über die normale Polarisation durch Gase. Die erstere Theorie schreibt den an den Electroden abgeschiedenen Gasen eine gewisse electromotorische Wirkung zu. [1]) In der zweiten Theorie wird die Hypothese aufgestellt, dass die an den Electroden abgeschiedenen Gase durch Occlusion in die Metalle oder durch Condensation an deren Oberfläche ihren gasförmigen Zustand ganz aufgegeben haben. [2]) Die Electroden werden dadurch secundär so verändert, dass sie electromotorisch anders wirken als vorher.

Nimmt man nun die erstere Theorie als die richtige an, so kann man weiter behaupten: Eine Wasserstoffpolarisation, bei welcher die electromotorische Wirkung des Gases sich geltend macht, kann erst dann eintreten, wenn wirklich actives Wasserstoffgas an der Oberfläche der Legirung $Pd\,H_2$ auftritt, wenn also das Palladium im übersättigten Zustande sich befindet. Das übersättigte Palladium nähert sich dann in der Spannungsreihe um so mehr der Stellung des Zinks, je wasserstoffreicher es ist, bleibt aber stets gegen Zink negativ electrisch. Das übersättigte Palladium behält diese Polarisation nur sehr kurze Zeit und nimmt schon etwa eine Minute nach dem Oeffnen des polarisirenden Stromes die Stellung des Palladiums unter der Sättigungsgrenze ein, auch dann, wenn der Polarisationsstrom nicht geschlossen wird. Diese Stellung aber behält es während der ganzen Dauer der selbständigen Wasserstoffentwickelung bei.

---

[1]) Wiedemann, Electr. Bd. II, S. 639.

[2]) Beetz, Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wissensch. 1879, pag. 155, 156.

Schliesst man sich dagegen der letzteren Theorie an und setzt die Annahme, nur das in die Electrode eingedrungene oder an der Oberfläche in verdichtetem Zustande befindliche Gas führe eine Veränderung in der electromotorischen Stellung der Electrode herbei, so erscheint das wahrscheinlichere Resultat: „Solange das Hydrogenium im Palladium in unveränderlicher Dichte vorhanden, ist auch seine electromotorische Stellung eine unveränderliche. Mit Beginn der Uebersättigung aber, bei welcher das Hydrogenium in einem Zustande geringerer Dichte auftritt, ist die electromotorische Stellung gegen Zink mit seiner Dichte veränderlich". Welche von beiden Auffassungen die richtige ist, bleibt durch obige Versuche unentschieden.

X.

Verbreitung des Wasserstoffes im Palladium.

Die Wahrnehmung des Durchdrungenwerdens von Palladiumblech durch Wasserstoffgas, welche von Beetz, wie Eingangs schon erwähnt, gemacht wurde, lässt die Vermuthung berechtigt erscheinen, dass sich dieses Gas auch auf grössere Strecken im Palladium verbreitet. Wie im Abschnitt VIII dieses Theiles schon angeführt wurde, tritt bei der Entladung des gesättigten Palladiums durch Stromumkehr längere Zeit kein freier Sauerstoff am Palladium auf, sondern er verbindet sich mit dem im Palladium vorhandenen Wasserstoff. Dieser Umstand sollte angewendet werden, um eine Wanderung des Wasserstoffes im Palladium zu untersuchen. Es wurde ein Draht zur Hälfte mit Wasserstoff eine Stunde lang beladen, während die andere Hälfte durch Schellack isolirt, und so vor einer electrolytischen Einwirkung geschützt war. Der blanke Theil des Drahtes tauchte in verdünnte Schwefelsäure bis zur Isolation ein. Nach der Beladung wurde an der Stelle, bis zu welcher die Schellackhülle reichte, eine Marke eingeritzt und hierauf die

Isolation entfernt. Dieser zur Hälfte nun mit Wasserstoff beladene Palladiumdraht wurde als positive Electrode in einer anderen, aus planparallelen Glasplatten zu einem parallelepipedischen Gefässe gekitteten Zersetzungszelle benützt. Dabei war diese Electrode horizontal gestellt und befand sich etwa 20 Millimeter unter der ebenfalls horizontal gestellten Platinelectrode. Die Sauerstoffentwickelung in der Nähe der Marke sollte mit einer Loupe verfolgt werden, um zu entscheiden, von wo an sie stattfand, d. h. bis wohin kein Wasserstoff mehr gedrungen war. Dieser Zweck wurde indessen nicht erreicht. Nämlich, nach Schluss des Stromes zeigte sich auffallender Weise auf die ganze Länge des Palladiumdrahtes hin keine Entwickelung von Sauerstoffgas, während kräftige Wasserstoffentwickelung am Platin eintrat. Nach etwa zehn Minuten trat gleichzeitig auf die ganze Länge der Electrode hin gleichmässige Sauerstoffentwickelung ein. Der Versuch wurde verschiedene Male wiederholt und zeigte stets dieselbe Erscheinung. Wurde jedoch nur der nicht beladene Theil des Drahtes bis zur Marke hin in die verdünnte Schwefelsäure eingetaucht, so stellte sich alsbald die Sauerstoffentwickelung ein. Der Grund dieser Erscheinung lag in dem Zustandekommen eines localen Stromes am Palladiumdrahte, der auch dann eintrat, wenn die Electrode bei geschlossenem Stromkreise eingesenkt wurde. Um eine möglichst vollständige Erklärung dieser complicirten Verhältnisse zu geben, wären noch eine Reihe von Versuchen auszuführen. Im Wesentlichen aber dürfte der Vorgang vielleicht folgendermassen gedeutet werden:

Dieser locale Strom musste bedeutender sein als der von der Batterie kommende, denn sonst hätte sich sofort Sauerstoffentwickelung am unbeladenen Theile der Electrode zeigen müssen. Der in der Electrode zu Stande kommende locale Strom hat die Richtung vom *Pd H*,[1]) als dem positiven

[1]) Es sei mir gestattet, der leichteren Ausdrucksweise wegen mit *Pd H* das durch Wasserstoff polarisirte Palladium, mit *Pd O* das durch Sauerstoff polarisirte Palladium zu bezeichnen.

Bestandtheile, zum *Pd*. Aus dem *Pd H* austretend, besitzt er demnach in der Leitungsflüssigkeit die Richtung des electrolysirenden Hauptstromes, während in *Pd* eintretend, beide Richtungen entgegengesetzt sind. (Siehe Taf. III, Figur 6.) Das durch die beiderseitige Wirkung des Hauptstromes und des localen Stromes in verstärktem Masse auftretende Sauerstoffgas wird vom *Pd H* aufgezehrt. Durch die Entziehung des Wasserstoffes tritt aber in der ersten Zeit keine Veränderung im electromotorischen Zustande des Palladiums ein (vergl. Abschnitt IX, S. 27, 28, 29 dieses Theiles). Am *Pd* werden durch die beiden Ströme die entgegengesetzten Jone abgeschieden. In statu nascendi auftretend, vereinigen sie sich gleichzeitig wieder. Dieser Prozess findet erst sein Ende, wenn der ursprünglich beladene Theil des Palladiums seines Wasserstoffes gänzlich beraubt ist. Dann haben beide Electrodenhälften die gleiche electromotorische Stellung *(Pd* resp. *Pd O)* und mit diesem Punkte beginnt gleichzeitig die Sauerstoffentwickelung auf die ganze Länge des Drahtes hin.

Die electromotorische Kraft *Pd H | Zn* ist nach Früherem = 0,68 *D*; die Potentialdifferenz *Pd | Zn* wurde im Mittel gefunden zu 1,20 *D* (siehe Seite 41 dieses Abschnittes). Die electromotorische Kraft *Pd H | Pd* also = *Pd | Zn* — *Pd H | Zn* = (1,20 — 0,68) *D* = 0,52 *D*. Die Stärke des localen Stromes

$$J = \frac{0{,}52}{w_1 + w_2} \text{ Ampère}$$

ist aber sehr bedeutend, da der Widerstand durch Draht und Schwefelsäure $w_1 + w_2$ verschwindend klein ist. Es zeigte sich auch bei der Anwendung einer Batterie aus vier Grove-Elementen sofort Sauerstoffentwickelung am nicht beladenen Theile des Palladiums. Dieser Strom war jedoch zu gross, als dass vom beladenen Theile aller Sauerstoff hätte aufgenommen werden können.

Ich glaubte, diesen Versuch hier ausführlich mittheilen zu sollen, weil durch dieses Beispiel deutlich vor Augen geführt ist, welche Stärke solche locale Ströme erreichen können.

Nachdem die angewandte Methode sich also als unbrauchbar erwiesen hatte, musste zur Verfolgung des Eingangs erwähnten Zweckes ein anderer Weg eingeschlagen werden. Als verlässigstes Mittel erwies sich die Messung der electromotorischen Kräfte, welche durch successives Eintauchen des nicht beladenen Theiles bis zur Marke in verdünnte Schwefelsäure gegen Zink in concentrirter Zinkvitriollösung erzeugt wurden. Um von dem Einflusse der localen Ströme möglichst befreit zu sein, wurde der Palladiumdraht mit seinem Ende nur so weit der verdünnten Schwefelsäure genähert, dass eine Berührung zwischen Metall und Flüssigkeit zu Stande kam. Nach der Messung der electromotorischen Kraft wurde das äusserste Stück des Drahtes abgeschnitten, die neue Schnittfläche mit der Schwefelsäure in Berührung gebracht und eine zweite Messung ausgeführt. Dieser Prozess wurde bis auf einen Millimeter Entfernung von der Marke fortgesetzt. Der Theil des Palladiums, an welchem sich bei der Beladung die electrolytische Einwirkung nicht vollziehen sollte, war bei den ersten zwei Versuchsreihen durch Kautschuk isolirt. Bei der Beladung wurde der Draht nur so weit in die Schwefelsäure eingetaucht, dass die Isolirung mit der Flüssigkeit noch nicht in Berührung kam. Die Dauer der Beladung war bei allen Versuchen $^1/_2$ Stunde. Die Messung der electromotorischen Kraft *Pd | Zn* vor der Beladung ergab an verschiedenen Stellen die Werthe

1,17; 1,22; 1,20; 1,22 Daniell.

Die nach der Beladung gefundenen Werthe sind in nachfolgenden Tabellen aufgeführt:

Versuchsreihe I.

Entfernung von der Marke	15	10	5	4	3	2	1 mm
Electromot. Kraft	1,20	1,22	1,22	1,11	1,03	0,88	0,88 Dan.

Versuchsreihe II.

Entfernung von der Marke	16	12	7	4,5	3,2	2,0	1,0 mm
Electromot. Kraft	1,19	1,20	1,19	1,09	0,83	0,84	0,83 Dan.

Bei einer dritten Versuchsreihe wurde die Isolirung durch Einschmelzen des Palladiums in Glas bewerkstelligt. Dies gelingt nur mit äusserster Vorsicht, wenn die Glasröhre capillar ausgezogen wird. Beim Einschmelzen musste darauf geachtet werden, dass die Leuchtgasflamme mit dem nicht zu beladenden Theile des Palladiums nicht in Berührung gebracht wurde. Dieses Metall nimmt bekanntlich aus der Leuchtgasflamme Kohlenstoff auf, wodurch in dem Versuche eine Unsicherheit eingetreten wäre.

Die Bestimmung der electromotorischen Kraft ergab

vor der Beladung:

1,17 1,23 1,21 Daniell;

nach der Beladung:

Versuchsreihe III.

Entfernung von der Marke	7,0	4,0	3,8	2,0	1,0 mm
Electromotorische Kraft	1,15	0,94	0,80	0,80	0,85 Dan.

Vergleicht man die Resultate dieser drei Versuchsreihen unter sich, so findet man in allen Fällen ein merkliches Sinken der electromotorischen Kraft erst auf 4—5 mm Entfernung von der Marke. Hieraus folgt nun, dass das Wasserstoffgas sich im Drahte so weit verbreitet hat. Nur so ist die beobachtete Verkleinerung der Polarisation zu erklären. Würde dieses Sinken von der Einwirkung der Isolirung herrühren, so müsste sich offenbar auf die ganze Länge der Werth 0,80 D bis 0,88 D ergeben haben. Das Hydrogenium, welches sich im Drahte verbreitet hatte, machte jedoch das Palladium nicht so stark positiv gegen das reine Palladium, wie es bei der directen Polarisation durch Wasserstoff erscheint.

B. Legirung Palladium — Platin.

Eine Reihe von Parallelversuchen, welche ich mit einer Legirung, bestehend aus einem Theil Platin und drei Theilen Palladium ausführte, ergaben im Wesentlichen dieselben Resultate wie das reine Palladium.[1]) Diese Legirung wurde hinsichtlich der Volumänderungen schon von Graham näher untersucht. Er fand, dass sich ein mit Wasserstoff beladener Draht dieser Legirung durch die Umkehrung des Stromes wieder in den Anfangszustand versetzt.

I.

Verhältniss der Ausdehnung zur aufgenommenen Wasserstoffmenge.

Die Abhängigkeit der Ausdehnung von der aufgenommenen Wasserstoffmenge wurde auch hier so verfolgt, dass man bei constantem Strome die Zeit der Beladung berücksichtigte und die Ausdehnung des Drahtes durch das Scalenmikroskop beobachtete. Der verwendete Draht hatte eine Länge von 125 mm,

[1]) Die Legirung, sowie das reine Palladium wurden von W. C. Heräus in Hanau bezogen.

bei einem Durchmesser von 0,543 mm. Die Beladung geschah bei einer Stromstärke von 0,001 Ampère. Die Ergebnisse einer Versuchsreihe sind in nachfolgender Tabelle XIII zusammengefasst.

Tabelle XIII.

Zeit in Minuten	Ausdehnung in Scalentheilen	Ausdehnung in 1 Minute
70	1,8	0,026
100	2,6	0,026
1093	27,8	0,025
1528	36,8	0,026
2518	45,5	0,018
2923	47,8	0,016
4000	54,0	0,0135

Die Ausdehnungen pro einer Minute, gemessen in Scalentheilen, zeigen während der ersten 1528 Minuten sehr gute Uebereinstimmung. Nach dieser Zeit zeigen die Werthe ein merkliches Sinken, da von der Legirung nicht alles Wasserstoffgas mehr aufgenommen wurde. Die pro Minute sich berechnende Ausdehnung des reinen Palladiums (Länge = 136 mm, Durchmesser = 0,552 mm) bei der Beladung durch eine Stromstärke von 0,001 Ampère (Abschnitt IV, Tabelle III des vorigen Theiles) ergab 0,028 Scalentheile. Berechnet man die Ausdehnung pro eine Minute in Procenten, so erhält man:

für Palladium $0{,}028 \cdot \frac{100}{136} = 0{,}0206$ Scalentheile, für Palladium-Platin $0{,}026 \cdot \frac{100}{125} = 0{,}0208$ Scalentheile.

Unterhalb der Sättigungsgrenze ist daher auch in dieser Legirung das Hydrogenium in unveränderlicher Dichte vorhanden. Die grosse Uebereinstimmung der für die procentuale Verlängerung pro eine Minute gefundenen Werthe deuten darauf hin, dass (auch bei der Legirung eine nach allen Richtungen hin gleichmässige Ausdehnung vorausgesetzt) das Hydrogenium in derselben Dichte in der Legirung wie im Palladium vorhanden ist. Die Dichte des Hydrogeniums liesse sich in beiden Fällen aus den gegebenen Daten direct berechnen. Durch die Unsicherheit aber, welche im Bestimmen der Stromstärke von 0,001 Ampère mit einem Galvanometer liegt, das noch für die Strommessung bis zu 0,2 Ampère dienen musste, würde eine ganz bedeutende Fehlerquelle sich ergeben. Mit grosser Genauigkeit könnte die Dichte des Hydrogeniums auf erwähnte Weise bestimmt werden, wenn das Galvanometer gegen ein Voltameter vertauscht, und das, eine zweite, wenn auch geringere Fehlerquelle bietende Bestimmen des Durchmessers der Drähte, durch Berechnung aus deren Gewicht und Länge vorgenommen würde.

II.

Abhängigkeit der aufgenommenen Wasserstoffmenge von der Stromstärke.

Die Abhängigkeit des Uebersättigungsgrades von der Stärke des electrolysirenden Stromes wurde an einem Drahte von 130 mm Länge untersucht. Für die Stromstärken von 0,001 Ampère und 0,005 Ampère wurden die in nachstehender Tabelle XIV eingetragenen Werthe gefunden.

Tabelle XIV.

Stromstärke	Ausdehnung in		
	Scalentheilen	Millimetern	Procenten
0,001	61,0	1,93	1,48
0,005	92,5	2,94	2,23

Die Erhöhung der Stromstärke von 0,001 Ampère auf 0,005 Ampère wurde vorgenommen, nachdem bei ersterer Stromstärke sieben Stunden lang keine weitere Wasserstoffaufnahme mehr stattfand.

Der Draht, welcher sich durch die Beladung um 2,94 mm ausgedehnt hatte, verkürzte sich bei der Entziehung des Wasserstoffes

1) durch die selbständige Wasserstoffabgabe um
43,5 Scalentheile = 1,38 mm,

2) durch die Stromumkehr um
47,0 Scalentheile = 1,49 mm,

im Ganzen = 2,87 mm.

Durch die Wasserstoffentziehung erreichte die Legirung also fast genau wieder ihre ursprüngliche Länge.

Die Ergebnisse einer weiteren Versuchsreihe über die Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme von der Stromstärke enthält nachstehende Tabelle XV (Taf. III, Fig. 7).

Tabelle XV.

Spannung	Ausschlag		
	Scalentheile	Millimeter	Procente
0,001	44,2	1,72	1,58
0,005	75,1	2,42	2,23
0,01	92,8	3,01	2,77
0,02	105,8	3,41	3,14
0,04	119,8	3,84	[illegible]
0,10	130,8	[illegible]	[illegible]
0,25	151,8	[illegible]	[illegible]
∞	[illegible]	[illegible]	[illegible]

[illegible] beträchtlicher als bei reinem Palladium.

[illegible]

grössere Theil der Volumzunahme der Legirung auf den Prozess der Uebersättigung, während nur etwa der vierte Theil der gesammten Ausdehnung, der Beladung bis zur Sättigungsgrenze zufällt.

Nach Beendigung dieser Versuchsreihe war der Draht in gesättigtem Zustande. Bei einer weiteren Beladung dehnte er sich um mehr aus als er sich dann bei der selbständigen Wasserstoffentwickelung zusammenzog. Er ergab also in dieser Hinsicht nicht die Regelmässigkeit wie das reine Palladium, wie nachfolgende Zahlenwerthe zeigen:

Ausdehnung bei der Uebersättigung .	3,19 mm,
Verkürzung bei der selbständigen Wasserstoffentwickelung	2,84 mm,
bleibende Verlängerung	0,35 mm. [1])

[1]) Die Verfolgung der electromotorischen Stellung dieser Legirung bei wachsendem Wasserstoffgehalte gegen amalgamirte Zink in Zinkvitriollösung ergab im Allgemeinen dasselbe Resultat, wie es für das reine Palladium gefunden wurde. Während der Beladung bei einer Stromstärke von 0,001 Ampere wurde dann ein Sinken der Potentialdifferenz gefunden, als Wasserstoff in sichtbaren Blasen an der Kathode sich entwickelte. Die Messungen wurden nach der schon beschriebenen galvanometrischen Methode ausgeführt.)

C. Eisen und weitere Metalle.

I.

Einleitung.

Eine seit längerer Zeit bekannte, merkwürdige Eigenschaft des Wasserstoffgases ist sein Vermögen, leicht auch in andere rothglühende Metalle einzudringen. So absorbirt z. B. rothglühendes Eisen sein 0,46faches Volumen Wasserstoffgas.[1]) Ein Eindringen von freiem Wasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden. Jedoch weiss man, dass Eisen während seiner hüttenmännischen Gewinnung, also im flüssigen Zustande, vorzüglich Wasserstoffgas, in geringerem Masse Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickstoff aufnimmt.[2])

Dieselben Gase enthält auch das electrolytisch niedergeschlagene Eisen.[3])

---

[1]) Saint-Claire, Deville und Troost, Compt. rend. 57, S. 965; 59, S. 102.

[2]) F. C. G. Müller, Zeitschrift „Stahl und Eisen" 1883; 8, S. 443.

[3]) R. Lenz, Pogg. Ann., Ergänz. Bd. V, 1871, S. 252.

Wird ferner bei der Zersetzung einer salmiakhaltigen Eisenlösung der Strom sehr dicht genommen, so schlägt sich das Eisen schwammig nieder und schliesst den auftretenden Wasserstoff, sowie Ammoniak ein.[1])

Verwandt mit diesen Vorgängen ist folgende von mir beobachtete Erscheinung. Bringt man Eisen, sei es in Form von Draht oder Blech, in directe Berührung mit freiwerdendem Wasserstoff, so nimmt es davon eine beträchtliche Menge auf. Benützt man es z. B. als negative Electrode im Voltameter, so absorbirt dieses Metall so viel von dem abgeschiedenen Wasserstoffe, dass es, aus dem Voltameter genommen, mit Wasser abgespült und unter reines Wasser gebracht, ebenso selbständig Wasserstoff zu entwickeln vermag, wie das übersättigte Palladium.

Davon, dass dieses abgegebene Gas wirklich Wasserstoffgas war, überzeugte man sich einfach durch Zugabe von Sauerstoffgas und Verpuffen des Gasgemisches. Es könnte erinnert werden, das Gas sei möglicher Weise schon im Metall vorhanden gewesen, und durch den Contact mit der Flüssigkeit sei ihm zu entweichen erst Gelegenheit geboten. Eisendrähte jedoch, welche nicht vorher als Kathode gedient hatten, zeigten diese Erscheinung nicht. Auch in der atmosphärischen Luft entledigt sich das mit Wasserstoff beladene Eisen dieses Gases. Denn solche Eisendrähte, welche als negative Electrode benützt worden waren und längere Zeit in der atmosphärischen Luft gelegen hatten, entwickelten nach dem Einsenken unter Wasser kein Wasserstoffgas mehr.

Längere Zeit in freies Wasserstoffgas gebracht, welches aus einem gewöhnlichen Wasserstoffentwicklungsapparate kam, entwickelten Eisendrähte nach dem Einbringen in Wasser kein Gas. Sie nahmen jedoch beachtenswerther Weise eine beträchtliche Menge von Wasserstoffgas auf, wenn sie einige Zeit in verdünnte Salzsäure oder

[1]) Wiedemann, Electr. Bd. II, S. 529.

Schwefelsäure gestockt wurden, so dass durch die Auflösung des Eisens dieses mit dem freiwerdenden Wasserstoff in directe Berührung kam.

Durch wiederholte Beladung mit Wasserstoff und nachherige Entladung verliert das Eisen keineswegs die Eigenschaft, sowohl electrolytisch entwickeltes, als auch auf die vorher beschriebene Art abgeschiedenes Wasserstoffgas in sich aufzunehmen. Denn es liessen sich diese beiden Experimente mit dem gleichen Versuchsobjecte beliebig oft wiederholen.

Raoult[1]) fand ein ganz ähnliches Verhalten bei sehr porösen Nickelwürfeln, welche, als Kathode im Voltameter benützt, sich reichlich mit Wasserstoffgas beladen und, nachher unter Wasser gebracht, dasselbe längere Zeit hindurch wieder abgeben, während compacte Nickelwürfel dieses Verhalten nicht zeigen.

Jener Forscher schrieb diese Eigenschaft des Nickels neben der grossen Oberfläche der porösen Würfel insbesondere auch einer Affinität beider Körper zu und begründete seine Ansicht durch die Thatsache, dass durch Wasserstoffgas polarisirtes Nickel seine Polarisation weit längere Zeit beibehält als die übrigen Metalle, mit Ausnahme des Palladiums. Dieser Versuch lässt sich bei Eisen schwer anstellen, da die Wasserstoffpolarisation dieses Metalles sehr gering ist[2]). Inwiefern sich jedoch die von Raoult über das Nickel ausgesprochene Ansicht auch auf das Eisen ausdehnen lässt, mag aus den im Nachfolgenden aufgeführten Versuchen über das Verhalten des Wasserstoffgases zu diesem Metalle hervorgehen.

Die Aufnahme des Wasserstoffgases von Seite des Eisens besteht nicht nur in einem oberflächlichen Verdichten des Gases, sondern es findet ein tieferes Eindringen in das Metall statt. Diese Thatsache ging daraus hervor, dass Eisendraht

[1]) Raoult, Compt. rend. 1869, S. 826.

[2]) Mousson, Physik auf Grundlage der Erfahrung, Bd. III, S. 448.

von ein bis zwei Millimeter Dicke, unter dem Mikroskop vollständig dicht erscheinend, welche als negative Electrode bei der Wasserzerlegung gedient hatten, und nach der Beladung zerschnitten und unter Wasser gebracht wurden, besonders aus den Schnittstellen beträchtlich Wasserstoffgas entwickelten.

Zur Prüfung, ob die Aufnahme des electrolytisch am Eisen entwickelten Wasserstoffgases, und insbesondere die Eigenschaft, das Gas nach der Beladung wieder abzugeben, d. h. sich mit Wasserstoffgas zu übersättigen, nur auf die Porosität der verwendeten Electrode zurückzuführen ist, wurden auch Kohlenstäbe benützt. Solche Kohlenstäbe, wie sie zum Zwecke der electrischen Beleuchtung in Bogenlampen Verwendung finden, nahmen nach dem Auskochen in Wasser und Benützung als Kathode nicht so viel Wasserstoffgas auf, dass sie nach dem Oeffnen des Stromes solches wieder abgegeben hätten. Der Kohlenstoff im Eisen scheint vielmehr diese Eigenschaft wesentlich zu beeinträchtigen. Denn sehr kohlenstoffreiches Eisen zeigte die Erscheinung in sehr geringem Masse. Ebenso zeigten sich andere Metalle, wie Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Zink, Blei, und als rein bezogener Nickeldraht (mit 0,25 % Mg.) in dieser Hinsicht indifferent, während Nickelblech und dicker Nickeldraht, wie man sie im Handel bezieht, sowie Aluminium ein ähnliches Verhalten wie das Eisen ergaben. Die nachträgliche Abgabe des Wasserstoffgases durch letztere beide Metalle ist jedoch ganz bedeutend geringer als beim Eisen, so dass messende Versuche über die Menge des wieder hervortretenden Wasserstoffgases ausgeschlossen waren. Aluminiumblech und Nickelblech, welche einige Stunden lang als Kathode dienten, entwickelten zwar, unter ausgekochtes Wasser gebracht, nicht continuirlich Wasserstoffgas, so dass die Wasserstoffblasen wie beim Eisen in der Sperrflüssigkeit aufstiegen, sondern die langsam aus der Oberfläche tretenden Gasbläschen blieben am Metalle haften. Ob dieses nur ein oberflächliches Verdichten, oder wie beim Eisen ein tieferes Eindringen in das Metall ist, suchte ich nicht zu entscheiden. Eine Untersuchung, ob von vorgenannten Metallen

die in Schwefelsäure nicht löslichen von dem electrolytisch entwickelten Wasserstoffe zwar aufnehmen, ihn aber nach dem Oeffnen des Stromes eingeschlossen halten, konnte durch getrenntes Auffangen des entwickelten Sauerstoff- und Wasserstoffgases und Berechnung des etwa fehlenden Wasserstoffvolumens der eintretenden Ozonbildung wegen nicht sicher durchgeführt werden. Abgesehen von der Ozonbildung lieferte diese Untersuchung für das Eisen aus dem weiteren Grunde keine Resultate, weil selbst durch Anwendung einer äusserst verdünnten Schwefelsäure als Leitungsflüssigkeit eine Auflösung von Eisen nicht gänzlich vermieden werden konnte. Es ging stets etwas Eisen in Lösung, wie ich mich durch eine einfache Eisenreaction überzeugte. Deshalb wurde stets das aufgefangene Wasserstoffvolumen zu gross gefunden. Ich schlug nun für Platin und Nickel den Weg ein, dass ich in denselben Stromkreis ein Knallgasvoltameter, in welchem die Kathode bereits mit Wasserstoffgas gesättigt war, und die Beladungszelle hintereinander einschaltete, und nur die Wasserstoffvolumina verglich. Beide Zellen waren mit derselben Schwefelsäure gefüllt. Ich sättigte sie längere Zeit hindurch mit Wasserstoffgas, um mich von der Absorption während des Versuches unabhängig zu machen. Allein auch diese Methode gab der geringen Menge des absorbirten Gases wegen keine sicheren Resultate.

II.

Bestimmung der absoluten Gasmengen.

a) Für den ersten messenden Versuch zur Bestimmung der aus dem beladenen Eisen wieder hervortretenden Wasserstoffmenge wurde ein Eisendrahtbündel, aus 36 Stück einzelnen Drähten bestehend, gewählt, von welchen jeder eine Länge von 240 mm besass. Der Durchmesser wurde mittels einer Mikrometerschraube bestimmt, welche unter Anwendung einer Loupe

ein sicheres Ablesen auf hundertel Millimeter noch gestattete. Er ergab sich im Mittel, aus mehreren an verschiedenen Stellen vorgenommenen Bestimmungen zu 0,32 mm. Hieraus ergibt sich das Volumen des verwendeten Eisens zu 0,804 ccm. Zum Aufsammeln des Gases diente eine graduirte Röhre von 30 ccm Inhalt, als Sperrflüssigkeit ausgekochtes Wasser. Nachdem das Eisen 16 Stunden lang als negative Electrode in so verdünnter Schwefelsäure, dass keine beträchtliche Auflösung vor sich gehen konnte, bei einer Stromstärke von 0,09 Ampère gedient hatte, trat nach dem Einbringen in die graduirte Röhre, nachdem vorher das Eisendrahtbündel gut mit Wasser abgespült worden war, beträchtliche Gasentwickelung ein und dauerte etwa neun Stunden lang. Die entwickelte Gasmenge betrug 8,75 ccm. Hiezu kommt noch das von der Sperrflüssigkeit absorbirte Gas.

Bunsen [1]) fand die Absorption von Gasen durch ausgekochtes Wasser bei 760 mm Druck als eine Function der Temperatur und stellte hiefür die Gleichung

$$\beta_0 = \alpha - \beta t + \gamma t^2$$

auf, in welcher zwischen 0° und 24° Cels. für Wasserstoffgas die Coëfficienten β und γ den Werth 0 und α den Werth 0,0193 haben.

30 ccm Wasser absorbirten demnach bei 17°.2 Cels. eine Gasmenge von 30 . 0,0193 = 0,58 ccm, wodurch sich als gesammtes Wasserstoffgasvolumen 9.33 ccm ergibt. Reducirt man dieses Volumen auf 0° Temperatur und 760 mm Druck (bei einer Wassersäule von 270 mm), so erhält man

$$V_0 = 8{,}13 \text{ mm},$$

so dass das Eisen fast genau das zehnfache Volumen Wasser-

---

[1]) Bunsen, Gasom. Methoden. Braunschweig 1877. II. Ed. — Mousson, Physik auf Grundlage der Erfahrung. Bd. I S. 329.

stoffgas absorbirt hatte, während die Oberflächeneinheit (ein Quadratcentimeter)

$$c = 0{,}094 \text{ ccm}$$

absorbirte.

Ein zweiter Versuch wurde mit einem Bündel, bestehend aus fünf Drähten zu 150 mm Länge und 0,74 mm Durchmesser ausgeführt. Das Volumen des Eisens berechnet sich hieraus zu 0,323 ccm. Die Zeit und die Stromstärke zur Beladung wurden wie im vorigen Versuche gewählt. Es betrug das entwickelte Gasvolumen, einschliesslich des von der Sperrflüssigkeit absorbirten, bei normalen Verhältnissen 1,72 ccm, so dass das 5,3fache Volumen Wasserstoffgas vom Eisen absorbirt wurde. Die Oberflächeneinheit hatte

$$c = 0{,}097 \text{ ccm}$$

Gas absorbirt, was mit entsprechendem Resultate aus vorigem Versuche in sehr guter Uebereinstimmung steht.

b) Die Aufnahme des Wasserstoffes durch Eisen, welches kurze Zeit in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure sich befunden hatte, ist nicht so beträchtlich wie jene durch den electrolytischen Vorgang herbeigeführte. Dieser Umstand ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass die bereits mit Wasserstoff gesättigten Schichten der Drähte nachträglich wieder gelöst werden, wodurch der bereits aufgenommene Wasserstoff wieder frei wird. Damit daher überhaupt eine Absorption des Gases auf diese Weise durch das Metall möglich wird, muss der Wasserstoff mit grösserer Geschwindigkeit in das Eisen eindringen, als letzteres von der Säure aufgelöst wird. Dass daher die Concentration der angewendeten Säure eine wesentliche Rolle spielen muss, ist sofort einzusehen. Versuche in dieser Hinsicht wurden jedoch nicht angestellt. Um eine Vorstellung über die Menge des auf diese Weise aufgenommenen Wasserstoffgases zu haben, machte ich einen diesbezüglichen Versuch mit einem ebensolchen Eisendrahtbündel, wie er im ersten Versuche verwendet wurde. Sein Volumen betrug 0,804 ccm. Dieser Drahtbündel stand circa fünf Minuten lang

in verdünnter und, um eine heftigere Gasentwickelung herbeizuführen, erwärmter Chlorwasserstoffsäure, und entwickelte nachträglich, einschliesslich des vom ausgekochten Wasser absorbirten Volumens, 1,66 ccm Wasserstoffgas, also über sein doppeltes Volumen, jedoch nur etwa den fünften Theil, wie beim entsprechenden electrolytischen Versuche. Die Oberflächeneinheit absorbirte demnach

$$c = 0{,}02 \text{ ccm.}$$

Zinkdraht zeigte sich, auf gleiche Art behandelt, in dieser Hinsicht gänzlich indifferent.

c) Bei der electrolytischen Beladung mit Wasserstoffgas zeigte das Eisen, bei 31,5facher Vergrösserung beobachtet, keine Volumzunahme. Zur Feststellung dieser Thatsache verwendete ich einen analogen Apparat, wie er schon bei der Beladung von Palladiumdraht benützt wurde. Der Eisendraht hatte eine Länge von 600 mm und einen Durchmesser von 0,32 mm. Während einer einstündigen Beladung bei einer Stromstärke von 0,4 Ampère nahm ich keine Aenderung in der Stellung einer im Drahte eingeritzten feinen Marke wahr.

Unter allen Ausdehnungscoëfficienten von Metallen kommt

der für Eisen zu 0,00001006 [1]) dem

für Palladium zu 0,00001011 [2]) am nächsten. Dadurch, dass das Eisen keine durch die angewendete Vergrösserung messbare Ausdehnung erlitt, ist zugleich der Beweis geliefert, dass die Steigerung der Ausdehnung des Palladiums mit der Vergrösserung der Stromstärke lediglich ihren Grund in der Mehraufnahme von Wasserstoffgas und nicht in der grösseren Wärmeentwickelung hatte (Vergl. A, VI, S. 16). Hiemit erscheint ferner auch die Nichtberücksichtigung der Temperaturschwankungen im Experimentirraume gerechtfertigt.

---

[1]) Mathiessen, Pogg. Ann. CXXX, 50.

[2]) Fizeau, Com. intern. d. poids et mes. 1877; 24.

Das Eisen, welches der electrolytischen Einwirkung ausgesetzt wurde, und keine Volumzunahme zeigte, hatte dennoch Wasserstoffgas in sich aufgenommen, da es nach dem Zerschneiden in mehrere Stücke und Einbringen unter Wasser solches entwickelte. Dasselbe negative Resultat hinsichtlich der Volumzunahme ergab sich auch für Platin in Drahtform, welches Metall erfahrungsgemäss electrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff aufnimmt,[1]) wenn auch nicht in dem Masse, wie ich es für das Eisen gefunden habe.

III.

Abhängigkeit der aufgenommenen Wasserstoffmenge von der Grösse der Oberfläche.

Diese Aufnahme und nachherige Wiederabgabe des Wasserstoffgases durch das Eisen, welche Eigenthümlichkeit mit dem Worte „Retrofusion“ zu bezeichnen mir gestattet sein möge, ist durchaus keine gesetzlose, sondern hängt in ganz bestimmter Weise von der Grösse der verwendeten Electrodenoberfläche, sowie von der Stärke des electrolysirenden Stromes ab. Zur Feststellung der Abhängigkeit der aufgenommenen Wasserstoffmenge von der Oberflächengrösse des Eisens wurden fünf Versuche an Eisendrahtbündeln von gleichem Gewichte (2,825 gr) und verschiedenen Oberflächen ausgeführt. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

[1]) Beetz, Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wissensch. 1878, S. 156

Tabelle XVI.

No.	l	d	$ld\pi$	V	C
I	802	0,75	18,88	1,51	0,080
II	1253	0,60	23,60	2,01	0,085
III	1798	0,50	28,23	2,36	0,084
IV	2755	0,41	35,46	3,11	0,088
V	4384	0,32	44,05	3,66	0,083

In dieser Tabelle enthält die erste Spalte die fortlaufenden Nummern der untersuchten Eisendrahtbündel, die zweite die jeweilige Gesammtlänge l und die dritte die betreffenden Durchmesser d, während die vierte Spalte die dem nascirenden Wasserstoffe dargebotene Eisenoberfläche in Quadratcentimetern enthält. Die fünfte Spalte zeigt die nach dem Einbringen des Eisens in die graduirte Röhre abgegebenen Volumina Wasserstoffgas einschliesslich des von der Sperrflüssigkeit absorbirten in Cubikcentimetern. Die Temperatur, sowie der Barometerstand waren während der ganzen Versuchsdauer so wenig schwankend, dass eine Reduction auf 0° Cels. und 760 mm Druck nicht nöthig schien, da es bei dieser Untersuchung sich nur um relative Zahlenwerthe handelt. Die letzte Spalte endlich enthält den Retrofusionscoëfficienten c für die einstündige Beladung bei 0,09 Ampère Stromstärke, unter Anwendung so verdünnter Schwefelsäure, dass eine merkliche Auflösung des Eisens nicht vor sich gehen konnte. Unter Retrofusionscoëfficient sei die von einem Quadratcentimeter aufgenommene und wieder abgegebene Wasserstoffmenge in Cubikcentimetern verstanden.

Setzt man die Oberflächen des Eisens und die Volumina des ausgetretenen Wasserstoffgases in ein Verhältniss, wobei

für beide Theile der grössere Werth, als der zuverlässigere, zu Grunde gelegt ist, so ergibt sich

für die Oberflächen

1 : 0,80 : 0,64 : 0,53 : 0,43

und für die Volumina

1 : 0,85 : 0,64 : 0,55 : 0,41

Diese Zahlenwerthe zeigen, dass die Retrofusion nahezu proportional den Oberflächen stattfindet. Trägt man diese als Abscissen, die zugehörigen Wasserstoffvolumina als Ordinaten in ein rechtwinkeliges Coordinatensystem ein, so erhält man eine Gerade, die durch den Coordinatenanfang geht. Dieser Umstand spricht für die Richtigkeit des Versuches, sowie für die Zulässigkeit der Annahme, dass die Sperrflüssigkeit sich vollständig mit Wasserstoffgas gesättigt hatte, also der Absorptionscoëfficient $\alpha = 0{,}0193$ für diese Verhältnisse zutraf.

Der Retrofusionscoëfficient berechnet sich im Mittel zu 0,084. Dieser geringere Werth gegenüber den im ersten Versuche zu 0,094 und im zweiten Versuche zu 0,097 gefundenen mag wohl darin seinen Grund haben, dass die Zeit von einer Stunde noch nicht genügte, das Eisen so vollständig mit Wasserstoffgas zu übersättigen, wie dies in genannten beiden Versuchen der Fall gewesen war.

IV.

Abhängigkeit der aufgenommenen Wasserstoffmenge von der Stromstärke.

Die Untersuchung über die Abhängigkeit der aufgenommenen Wasserstoffmenge von der Stärke des electrolysirenden Stromes wurde ebenfalls an fünf Drahtbündeln von gleicher Beschaffenheit durchgeführt. Jeder derselben hatte ein Gewicht von 2,735 gr bei einer Oberfläche von 40 qcm und wurde eine Stunde lang als Kathode benützt. Die angewendeten Stromstärken betrugen

0,01 0,05 0,1 0,2 0,4 Ampère.

Um die Stromstärken von 0,01 Ampère bis 0,4 Ampère, also um das 40 fache steigern zu können, konnte ich bei der mir zu Gebote stehenden Batterie aus 12 Meidinger-Elementen der geringen Leitungsfähigkeit wegen keine so verdünnte Schwefelsäure in Anwendung bringen, wie dies bei den vorhergehenden Versuchen der Fall war, sondern es wurde Schwefelsäure im Verhältniss von 1 : 20 benützt. Die früher gefundenen Werthe für die Wasserstoffvolumina dürfen daher mit den hiebei gefundenen nicht in einen directen Vergleich gebracht werden. Jene sind, wie vorauszusehen, bedeutend grösser als letztere. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigt folgende Tabelle XVII. Die erste Spalte enthält wieder die Nummern der untersuchten Bündel, die zweite die angewendeten Stromstärken J in Ampère, während in der dritten Spalte die abgegebenen Wasserstoffvolumina in Cubikcentimetern aufgeführt sind. Da es mir auch hier nur auf relative Zahlenwerthe ankam, habe ich die Reduction der bei 16°,0 Cels. Temperatur und 718 mm Barometerstand gemessenen Volumina auf normale Verhältnisse unterlassen. Die letzte Spalte endlich enthält die Retrofusionscoëfficienten C für die obwaltenden Verhältnisse.

Tabelle XVII.

No.	J	V	C
I	0,01	0,86	0,0215
II	0,05	1,56	0,039
III	0,10	1,76	0,044
IV	0,20	1,96	0,049
V	0,40	2,06	0,051

Die jeweiligen Stromstärken wieder als Abscissen, die zugeordneten Volumina als Ordinaten in ein rechtwinkeliges Coordinatensystem eingetragen (Taf. III, Fig. 8), ergibt eine ganz ähnliche Kurve, wie sie auch für Palladium und für die Legirung Palladium-Platin gefunden wurde. Sie deutet an, dass die Wasserstoffaufnahme durch die Vergrösserung der Stromstärke bedeutend gesteigert werden kann. Jene wächst jedoch nicht in demselben Verhältnisse wie die Stärke des electrolysirenden Stromes, sondern nähert sich ebenfalls einem Maximum, welches jedoch bei der Stromstärke von 0,4 Ampère noch nicht erreicht wurde, wie aus Fig. 8 zu ersehen ist.

Da beim Eisen eine Volumzunahme durch die Beladung mit Wasserstoffgas nicht nachgewiesen werden konnte, so fehlten hier die Anhaltspunkte über die Beendigung der Wasserstoffabsorption, weshalb namentlich bei den kleineren Stromstärken die Zeit von einer Stunde wahrscheinlich nicht genügte, um das Eisen vollständig mit Wasserstoffgas zu übersättigen. Für den jeweiligen übersättigten Zustand liegen daher muthmasslich die bei den Stromstärken von 0,01 und 0,05 Ampère gefundenen Punkte etwas höher als es in der aufgezeichneten Kurve der Fall ist.

Während das Wasserstoffgas im sogenannten freien Zustande in keines der untersuchten Metalle merklich eindringt, wenn sie in kaltem Zustande mit dem Gase in Berührung gebracht werden, findet eine bedeutende Absorption statt, wenn fragliche Metalle als Kathode im Voltameter benützt werden.

Palladium[1]), Eisen und Platin[2]) absorbiren auch Wasserstoff, wenn sie in Rothgluth mit dem Gase zusammentreffen.

---

[1]) Mousson, Phys. auf Grundlage d. Erfahrg. Bd. I, S. 324.

[2]) Ferner Roscoe und Schorlemmer, ausführl. Lehrbuch der Chemie I, S. 99.

In beiden Fällen tritt Dissociation ein, d. h. es tritt Wasserstoff in atomistischer Form an diesen Metallen auf. Unterstützt durch die Wahrnehmung der Wasserstoffaufnahme des Eisens in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, stellte Herr Professor Dr. Sohncke die Ansicht auf, dass lediglich durch das Auftreten von Wasserstoffatomen, in welcher Form dieser Körper in einem Zustande gesteigerter Affinität sich befindet, die Bedingung für die bedeutende Absorption gegeben sei.

Während ich früher dem electrolysirenden Strome selbst ein gewisses Vermögen, das Wasserstoffgas in das Metall hineinzudrängen, zuschrieb[1]), und der Meinung war, dieses Vermögen wachse mit der Stärke des Stromes bis zu einem Maximum, analog wie die Gasabsorption durch Flüssigkeiten mit wachsendem Drucke, bin ich jetzt durch jene Wahrnehmung der Ansicht geworden, dass lediglich die durch den grösseren Strom abgeschiedene grössere Gasmenge die Mehraufnahme sowohl beim Palladium wie beim Eisen bedinge. Die Stromsteigerung ist sohin nicht die nächste, sondern nur die entferntere Ursache der erwähnten Thatsache.

Es liegt die Vermuthung nahe, dass auch beim Eisen ein ähnlicher stationärer Zustand wie beim Palladium eintritt, so dass bei der Sättigung für eine bestimmte Stromstärke die von Neuem aufgenommene, und die gleichzeitig wieder abgegebene Wasserstoffmenge sich das Gleichgewicht halten.

[1]) Beetz vertritt diese Ansicht, Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wissensch. Bd. VIII 1878, S. 156.

Zum Schlusse meiner Arbeit sei es mir noch gestattet den Herren Assistenten am physikalischen Laboratorium, Privatdozent Dr. L. Weber und Dr. A. Blümcke für ihre treffliche Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

München, im physik. Laboratorium der kgl. techn. Hochschule.

Tafel I.

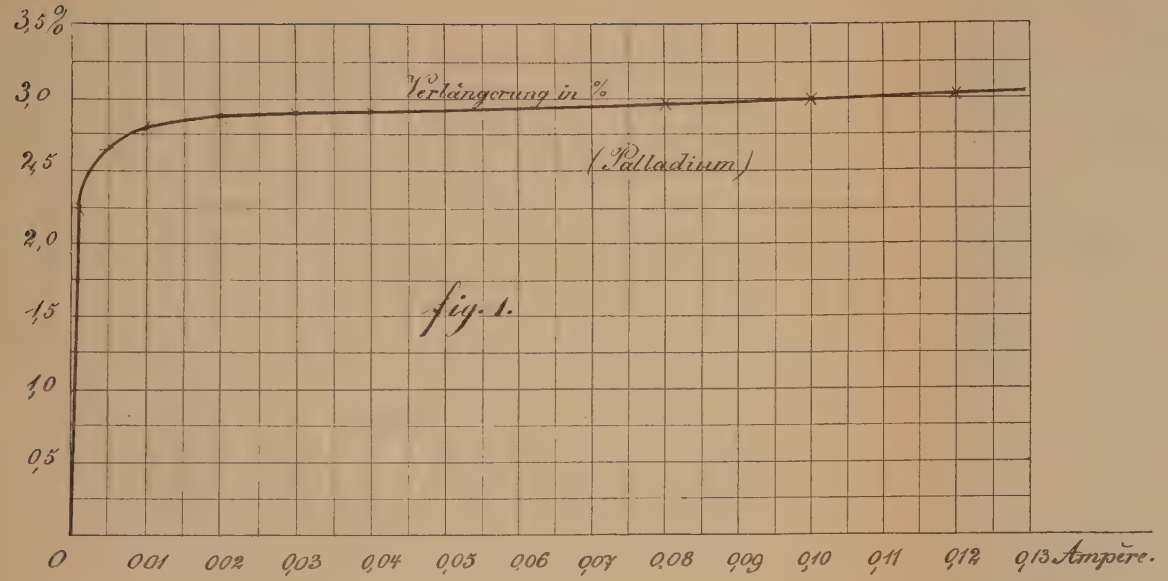

fig. 1.

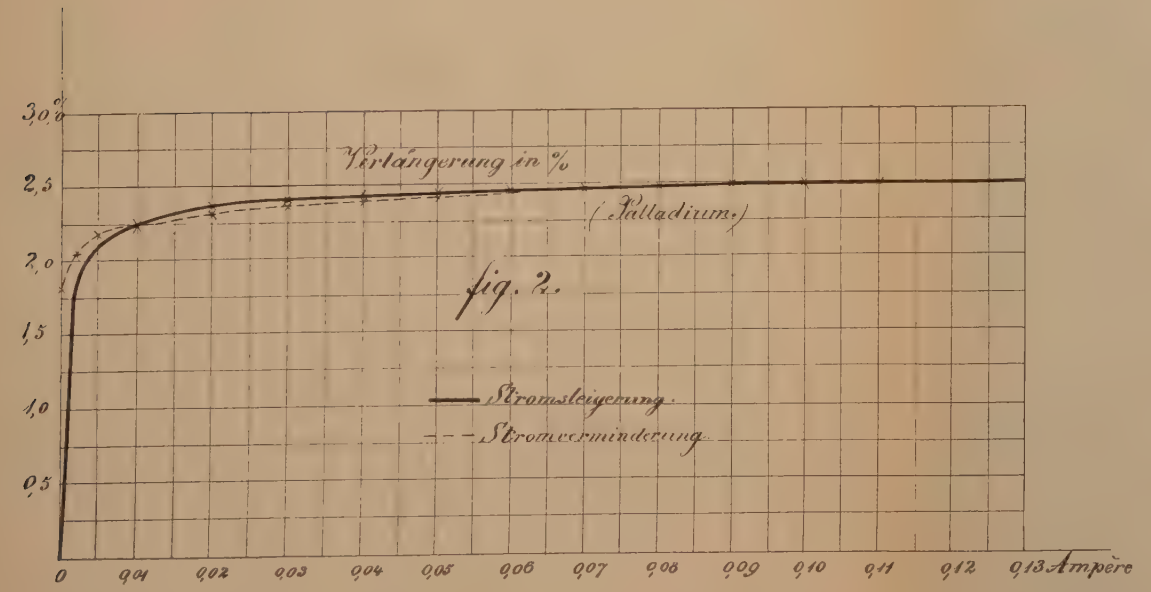

fig. 2.

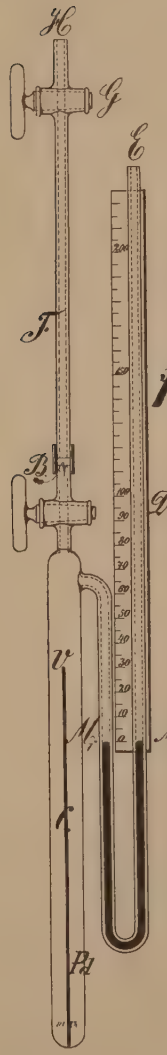

fig. 3.

Tafel II.

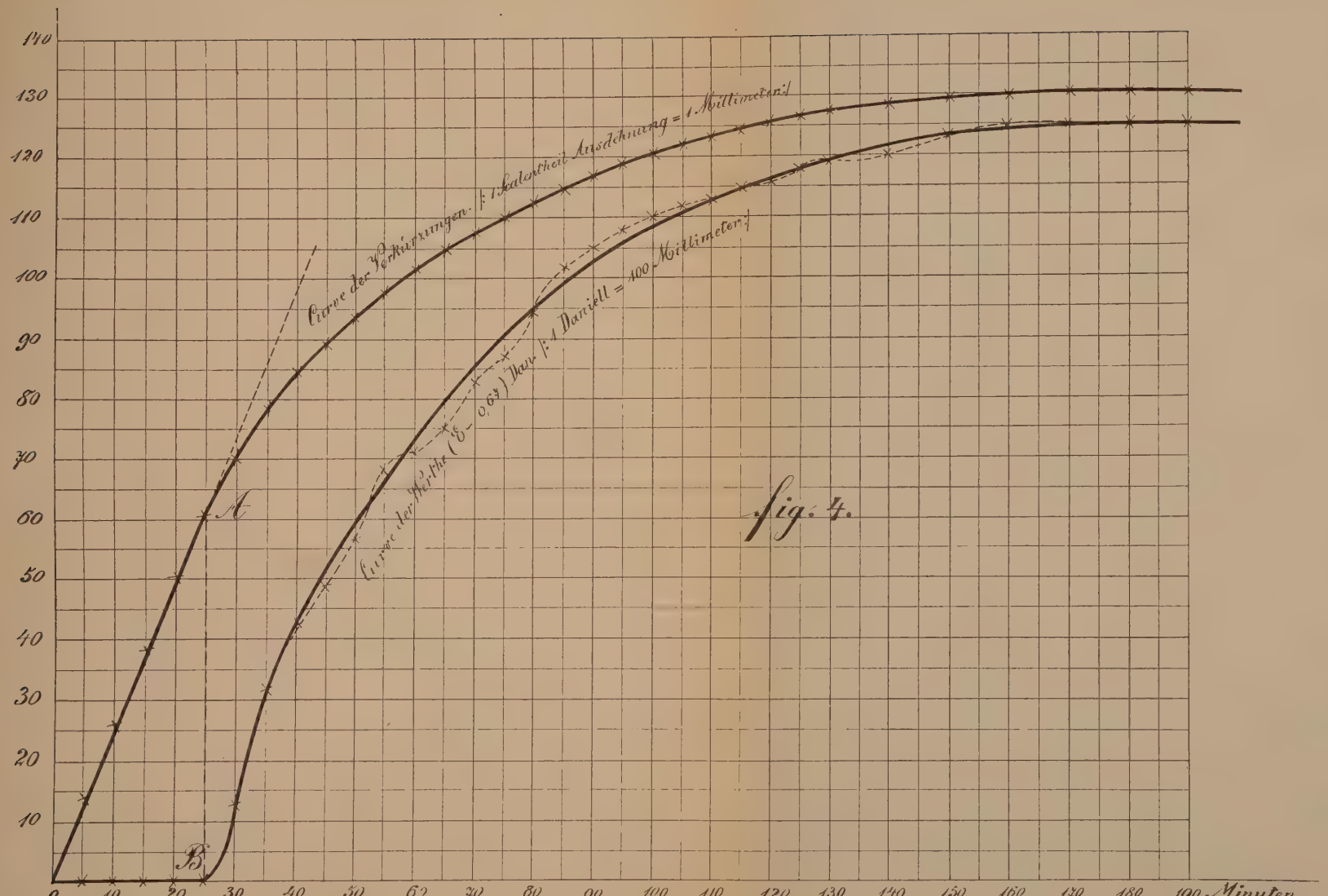

Fig. 4.

Tafel III.

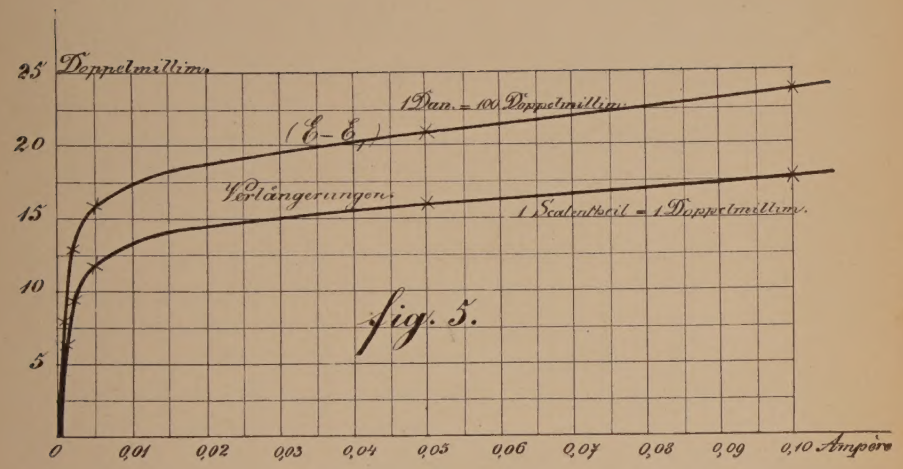

fig. 5.

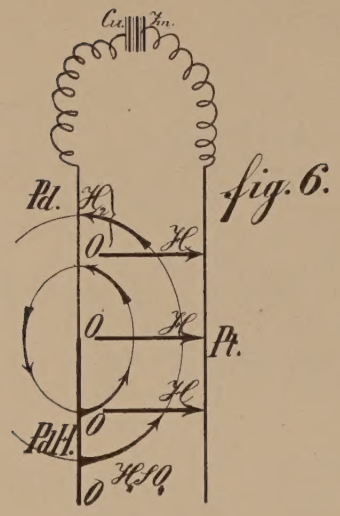

fig. 6.

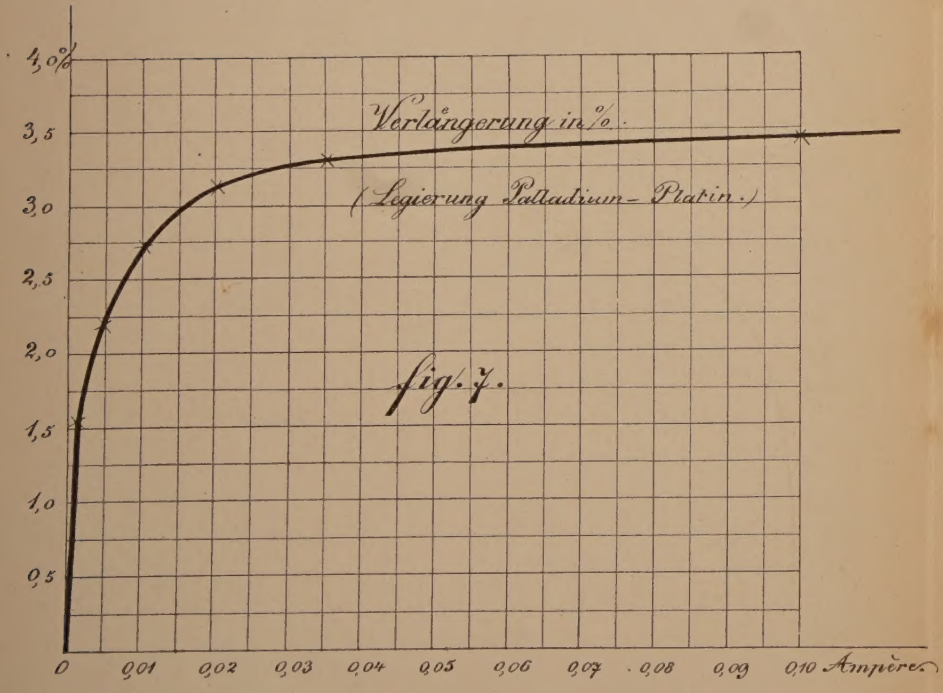

fig. 7.

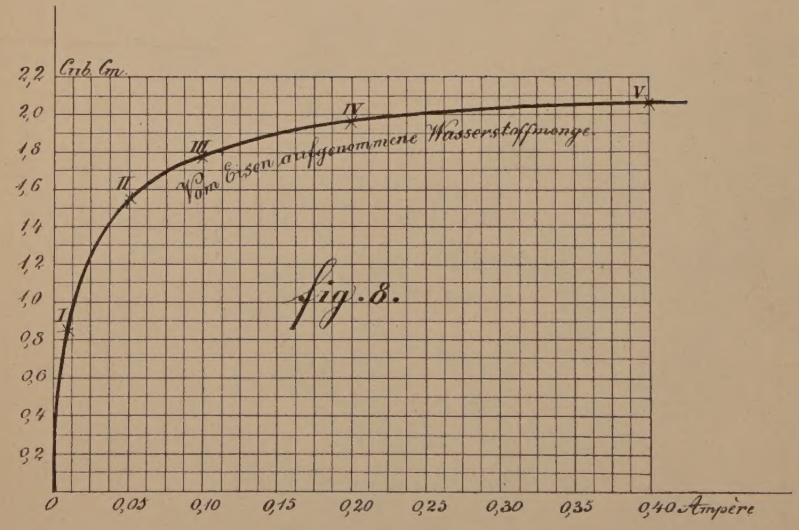

fig. 8.